

ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к выполнению лабораторных работ по курсу
количественного химического анализа

Санкт-Петербург
2004

УДК 543.061
К63

Рецензенты:

*д-р фарм. наук, проф. Е.И. Саканян (СПХФА)
канд. хим. наук, д-т Б.М. Кондратенко (ИБ КНЦ УрО РАН).*

К63

Осадительное титрование: Методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу количественного химического анализа./ Сост. В.Ф. Апраксин, В.Е.Титов.— СПб.: Изд-во СПХФА, 2004.— 62 с.

ISBN 5-8085-0196-2

Методические указания содержат краткое изложение теоретических основ осадительного титрования (седиметрии), рекомендации для рационального выбора условий анализа и определения конечной точки титрования. Разобраны примеры расчетов в седиметрии. Приведены наиболее распространенные в фармации методики определения с использованием прямого и обратного осадительного титрования.

Методические указания предназначены для отечественных и иностранных студентов факультета промышленной технологии лекарств и фармацевтического факультета СПХФА.

*Рекомендовано методической комиссией
факультета промышленной технологии лекарств*

ISBN 5-8085-0196-2

© Санкт-Петербургская государственная
химико-фармацевтическая академия, 2004

ВВЕДЕНИЕ

К методам осаждения в титриметрическом анализе относятся методы¹, основанные на реакциях образования малорастворимых соединений и могут быть классифицированы по признаку:

- применяемых рабочих растворов: аргентометрия, меркурометрия, тиоцианатометрия и т.д.;
- способу фиксирования точки конца титрования: индикаторные, безиндикаторные, физико-химические (например, потенциометрическое титрование галогенидов солями серебра).

- имени автора метода: метод Мора, метод Фольгарда и т.д.

Реакции, применяющиеся в осадительном титровании, должны удовлетворять следующим условиям:

- осадок должен иметь низкую растворимость
- осадок должен выпадать быстро
- образующийся в процессе осаждения осадок должен иметь стехиометрический состав
- должен существовать способ фиксирования конечной точки титрования
- если побочные реакции имеют место, то они не должны оказывать влияние на результат титрования.

Условие низкой растворимости выполняется только при образовании осадков со сравнительно небольшой величиной произведения растворимости K_s (ранее использовалось обозначение PP)². Необходимая степень пересыщения раствора, обеспечивающая достаточную скорость реакции образования осадка, достигается только в растворах с относительно большой концентрацией. С другой стороны, при большой скорости реакции и высоких концентрациях возможны загрязнения осадков, обусловленные изоморфным соосаждением и адсорбцией, что приводит к

¹ Могут использоваться термины: осадительное титрование, седиметрическое титрование, седиметрия и др.

² В настоящем издании K_s обозначается именно произведение растворимости, а не константа растворения.

нарушению стехиометричности осадка¹. В силу изложенных причин ряд реакций осаждения, успешно применяемых в гравиметрическом анализе, нельзя использовать в титриметрических методах.

Количественные расчеты в седиметрии, как и в большинстве методов количественного химического анализа, основаны на применении закона эквивалентов. Как правило, число эквивалентности определяемого иона (непосредственно или косвенно) считают равным абсолютному значению заряда, ориентируясь, в первую очередь, на катион.

Осадительное титрование является фармакопейным методом и используется для анализа таких лекарственных препаратов как калия иодид, натрия хлорид, калия бромид, нитрат серебра. Седиметрия широко применяется при анализе различных технологических объектов, содержащих сульфат-ионы или галогенид-ионы в сырье, сточных и технологических водах и т.п.

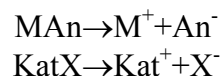
¹ Явления окклюзии не будут влиять на результат титриметрического анализа, в отличие от гравиметрического.

I. КРИВЫЕ ОСАДИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ.

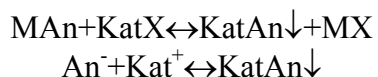
Анализ процесса осадительного титрования и выбор индикаторов проводят, как и в других титриметрических методах, используя кривые титрования, которые строят в координатах: отрицательный логарифм равновесной концентрации титруемого вещества или титранта – объем раствора титранта V или фактор (степень) оттитрованности p , % ($pX=f(V)$ или $pX=f(p)$ ¹).

I.1. Приближенный расчет симметричной кривой седиметрического титрования.

Рассмотрим случай титрования вещества MAn (осаждаемый ион – An^-) концентрации c_0 титрантом $KatX$ (ион-осадитель – Kat^+) концентрации c_t с образованием осадка бинарного соединения $KatAn$. Пусть соединения MAn и $KatX$ являются сильными электролитами и их ионы не участвуют в побочных реакциях:



При титровании стехиометрически протекает реакция:



Равновесие характеризуется произведением растворимости

$$K_s(KatAn) = [Kat^+][An^-] \quad (1)$$

или в логарифмической форме

$$pK_s = pAn + pKat$$

1) До начала титрования ($p=0$) титрант еще не добавлен и

¹ Иногда фактор (степень) оттитрованности обозначают как « f » или « τ ».

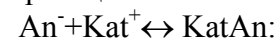
равновесная концентрация титруемого иона An^- равна его исходной аналитической концентрации c_0 , следовательно:

$$pAn = -\lg c_0 \quad \text{и} \quad pKat = pK_s + \lg c_0 \quad (2)$$

Величину $pKat$ рассчитывать не имеет смысла, так как ионы Kat^+ в растворе отсутствуют.

2) До точки эквивалентности ($0 < p < 1$).

Согласно закону эквивалентов, в данный момент титрования, для реакции



$$n(MAn) = n(KatX) \quad \text{и} \quad n'(MAn) = n_0(MAn) - n(KatX) \quad (3)$$

где, $n(MAn)$ – количество определяемого вещества, вступившее в реакцию,

$n(KatX)$ – количество добавленного титранта,

$n'(MAn)$ – количество определяемого вещества, оставшегося в растворе,

$n_0(MAn)$ – исходное количество определяемого вещества.

Тогда аналитическая концентрация MAn будет определяться:

$$c'(MAn) = \frac{V_0 c_0 - V_t c_t}{V_0 + V_t} \quad (4)$$

где V_0 и c_0 – исходные объем и концентрация титруемого соединения,

V_t и c_t – добавленный объем и концентрация титранта, соответственно,

$c'(MAn)$ – аналитическая концентрация титруемого соединения в данный момент титрования.

Если титруемое вещество диссоциирует полностью, а растворимость осадка S достаточно мала, то равновесная концентрация An^- будет определяться:

$$[\text{An}^-] = c'(\text{MAn}) + S \cong c'(\text{MAn}) = \frac{V_0 c_0 - V_t c_t}{V_0 + V_t}$$

$$[\text{Kat}^+] = \frac{K_s}{[\text{An}^-]} \quad (5)$$

Так как кривая титрования является характеристикой свойств титруемого раствора и раствора титранта, исключим из рассмотрения в (5) величины объемов. По определению фактора оттитрованности p :

$$p = \frac{n(\text{KatX})}{n(\text{MAn})} = \frac{n_t}{n_o} = \frac{c_t V_t}{c_o V_o}, \text{ откуда } \frac{p c_o}{c_t} = \frac{V_t}{V_o} \quad (6)$$

Разделим числитель и знаменатель выражения (5) на величину V_0 и используя (6), получим:

$$[\text{An}^-] = \frac{c_0 - \frac{V_t}{V_0} c_t}{1 + \frac{V_t}{V_0}} = \frac{c_0 - \frac{p c_o}{c_t} c_t}{1 + \frac{p c_o}{c_t}}$$

$$[\text{An}^-] = \frac{c_0 c_t - p c_o c_t}{c_t + p c_o} = c_0 c_t \frac{1-p}{c_t + p c_o} = c_t \frac{1-p}{c_t/c_o + p} \quad (7)$$

В логарифмической форме:

$$pAn = -\lg c_t - \lg(1-p) + \lg\left(\frac{c_t}{c_o} + p\right) \quad (8)$$

И для значения $pKat$ с учетом (1):

$$pKat = pK_s + \lg c_t + \lg(1-p) - \lg\left(\frac{c_t}{c_o} + p\right) \quad (9)$$

Если $c_0 = c_t = c$, то

$$[\text{An}^-] = c_t \frac{1-p}{c_t/c_o + p} = c \frac{1-p}{1+p} \quad (10)$$

$$pKat = pK_s + \lg c + \lg(1-p) - \lg(1+p) \quad (11)$$

3) В точке эквивалентности ($p=1$).

В растворе, в данный момент титрования, нет ни избытка титруемого иона, ни избытка титранта, поэтому равновесная концентрация An^- определяется растворимостью осадка KatAn :

$$[\text{An}^-] = [\text{Kat}^+] = \sqrt{K_s} \quad \text{и} \quad pAn = pKat = 0,5 pK_s \quad (12)$$

4) После точки эквивалентности ($p>1$).

В растворе имеется избыток титранта, т.е. избыток одноименных ионов Kat^+ :

$$[\text{Kat}^+] = \frac{V_t c_t - V_0 c_0}{V_0 + V_t} + S \cong \frac{V_t c_t - V_0 c_0}{V_0 + V_t}$$

$$[\text{Kat}^+] = \frac{\frac{V_t}{V_0} c_t - c_0}{1 + \frac{V_t}{V_0}} = \frac{\frac{p c_o}{c_t} c_t - c_0}{1 + \frac{p c_o}{c_t}} =$$

или:

$$= \frac{p c_o c_t - c_0 c_t}{c_t + p c_o} = c_0 c_t \frac{p-1}{c_t + p c_o} = c_t \frac{p-1}{c_t/c_o + p}$$

$$[\text{An}^-] = \frac{K_s}{[\text{Kat}^+]}$$

Логарифмируя, получим:

$$pKat = -\lg c_t - \lg(p-1) + \lg\left(\frac{c_t}{c_o} + p\right) \quad (14)$$

$$pAn = pK_s + \lg c_t + \lg(p-1) - \lg\left(\frac{c_t}{c_o} + p\right) \quad (15)$$

если $c_0 = c_t = c$, то

$$[\text{Kat}^+] = c_t \frac{p-1}{c_t/c_0 + p} = c \frac{p-1}{1+p} \quad (16)$$

$$pKat = -\lg c - \lg(p-1) + \lg(1+p) \quad (17)$$

$$\text{и } pAn = pK_s + \lg c + \lg(p-1) - \lg(1+p) \quad (18)$$

Пример. Рассчитать кривую титрования 20 мл 0,01М раствора хлорида натрия 0,01 М раствором нитрата серебра в точках, соответствующих значениям p фактора оттитрованности 0; 50; 99; 99,9; 100; 100,1; 101 и 150 %.

Решение. До начала титрования ионов серебра в растворе нет и $pCl = -\lg 0,01 = 2$.

При добавлении 10 мл или 0,1 ммоль нитрата серебра ($p=50\%$):

$$\begin{aligned} [\text{Cl}^-] &= \frac{c_0(\text{NaCl})V_0(\text{NaCl}) - c(\text{AgNO}_3)V(\text{AgNO}_3)}{V_0(\text{NaCl}) + V(\text{AgNO}_3)} = \\ &= \frac{c_0(\text{NaCl}) \times 1 - c(\text{AgNO}_3) \frac{V(\text{AgNO}_3)}{V_0(\text{NaCl})}}{1 + \frac{V(\text{AgNO}_3)}{V_0(\text{NaCl})}} = \\ &= \frac{c_0(\text{NaCl}) - c(\text{AgNO}_3)p \frac{c_0(\text{NaCl})}{c(\text{AgNO}_3)}}{1 + p \frac{c_0(\text{NaCl})}{c(\text{AgNO}_3)}} = \\ &= \frac{c_0(\text{NaCl})c(\text{AgNO}_3) - pc(\text{AgNO}_3)c_0(\text{NaCl})}{c(\text{AgNO}_3) + pc_0(\text{NaCl})} = \\ &= \frac{c_0(\text{NaCl})c(\text{AgNO}_3)(1-p)}{c(\text{AgNO}_3) + pc_0(\text{NaCl})} = \\ &= \frac{0,01 \times 0,01 \times (1-0,5)}{0,01 + 0,5 \times 0,01} = 3,33 \times 10^{-3} \text{ моль/л} \end{aligned}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_s(\text{AgCl})}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,8 \times 10^{-10}}{3,33 \times 10^{-3}} = 5,4 \times 10^{-8} \text{ моль/л}$$

$$pAg = -\lg[\text{Ag}^+] = 7,27$$

Аналогично для $p=90\%$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{0,01 \times 0,01 \times (1-0,9)}{0,01 + 0,9 \times 0,01} = 5,26 \times 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_s(\text{AgCl})}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,8 \times 10^{-10}}{5,26 \times 10^{-4}} = 3,42 \times 10^{-7} \text{ моль/л}$$

$$pAg = -\lg[\text{Ag}^+] = 6,46$$

для $p=99\%$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{0,01 \times 0,01 \times (1-0,99)}{0,99 \times 0,01 + 0,01} = 5 \times 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_s(\text{AgCl})}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,8 \times 10^{-10}}{5 \times 10^{-5}} = 3,6 \times 10^{-6} \text{ моль/л}$$

$$pAg = -\lg[\text{Ag}^+] = 5,44$$

для $p=99,9\%$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{0,01 \times 0,01 \times (1-0,999)}{0,01 + 0,999 \times 0,01} = 5 \times 10^{-6} \text{ моль/л}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_s(\text{AgCl})}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,8 \times 10^{-10}}{5 \times 10^{-6}} = 3,6 \times 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$pAg = -\lg[\text{Ag}^+] = 4,44$$

В точке эквивалентности ионы образуются только за счет растворения и последующей диссоциации осадка и

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{K_s(\text{AgCl})} = \sqrt{1,8 \times 10^{-10}} = 1,34 \times 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$pAg = pCl = 4,87$$

После точки эквивалентности в избытке находятся ионы серебра и для $p=100,1\%$:

$$\begin{aligned}
[\text{Ag}^+] &= \frac{c(\text{AgNO}_3)V(\text{AgNO}_3) - c_0(\text{NaCl})V_0(\text{NaCl})}{V(\text{AgNO}_3) + V_0(\text{NaCl})} = \\
&= \frac{c(\text{AgNO}_3)\frac{V(\text{AgNO}_3)}{V_0(\text{NaCl})} - c_0(\text{NaCl}) \times 1}{\frac{V(\text{AgNO}_3)}{V_0(\text{NaCl})} + 1} = \\
&= \frac{c(\text{AgNO}_3)p\frac{c_0(\text{NaCl})}{c(\text{AgNO}_3)} - c_0(\text{NaCl})}{p\frac{c_0(\text{NaCl})}{c(\text{AgNO}_3)} + 1} = \\
&= \frac{pc(\text{AgNO}_3)c_0(\text{NaCl}) - c_0(\text{NaCl})c(\text{AgNO}_3)}{pc_0(\text{NaCl}) + c(\text{AgNO}_3)} = \\
&= \frac{c_0(\text{NaCl})c(\text{AgNO}_3)(p-1)}{pc_0(\text{NaCl}) + c(\text{AgNO}_3)} = \\
&= \frac{0,01 \times 0,01 \times (1,001 - 1)}{0,01 + 1,001 \times 0,01} = 5 \times 10^{-6} \text{ моль/л} \\
pAg &= -\lg[\text{Ag}^+] = 5,30 \\
\text{Для } p &= 101\%: \\
[\text{Ag}^+] &= \frac{0,01 \times 0,01 \times (1,01 - 1)}{0,01 + 1,01 \times 0,01} = 5 \times 10^{-5} \text{ моль/л} \\
pAg &= -\lg[\text{Ag}^+] = 4,30 \\
\text{Для } p &= 150\%: \\
[\text{Ag}^+] &= \frac{0,01 \times 0,01 \times (1,5 - 1)}{0,01 + 1,5 \times 0,01} = 2 \times 10^{-3} \text{ моль/л} \\
pAg &= -\lg[\text{Ag}^+] = 2,70
\end{aligned}$$

Кривые осаждения электролитов типа KatAn, рассчитанные по приближенным уравнениям, симметричны относительно точки эквивалентности (см. рис. 1-3). Для осадков типа KatAn₂,

Kat₂An и т.п. кривая титрования несимметрична в отношении точки эквивалентности (рис. 4) и при титровании солей типа Kat₂An вычисление [Kat⁺] и [An⁻] проводят с использованием следующих формул:

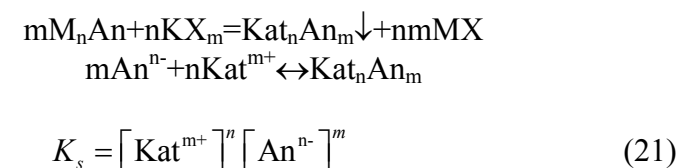
$$\text{при избытке Kat}^+: [\text{An}^{2-}] = \frac{K_s}{[\text{Kat}^+]^2} \quad (19)$$

$$\text{при избытке An}^{2-}: [\text{Kat}^+] = \sqrt{\frac{K_s}{[\text{An}^{2-}]}} \quad (20)$$

Вблизи точки эквивалентности концентрации [Kat⁺] или [An⁻] рассчитывают по более сложным формулам.

1.2. Построение кривой седиметрического титрования в общем виде.

Рассмотрим общий случай титрования вещества M_nAn (осаждаемый ион – анион Anⁿ⁻) концентрации c₀ титрантом KatX_m (ион-осадитель – катион Kat^{m+}) концентрации c_t с образованием осадка Kat_nAn_m, характеризующегося произведением растворимости K_s.



Построим кривую титрования в координатах отрицательный логарифм равновесной концентрации катиона-осадителя от степени оттитрованности $pKat = f(p)$. Пусть титрант и титруемое вещество являются сильными электролитами и образуемые ими ионы не участвуют ни в каких процессах, кроме процесса осаждения:



В противном случае, необходимо ввести поправки, учитывающие побочные процессы (протонирование, комплексообразование и т.д.) с использованием коэффициентов протекания побочных реакций, мольных долей, условного произведения растворимости и т.п.

Для любой точки кривой титрования выполняется условие равенства суммы равновесных концентраций положительных и отрицательных зарядов ионов в растворе (уравнение электро-нейтральности):

$$m[\text{Kat}^{m+}] + [\text{M}^+] = n[\text{An}^{n-}] + [\text{X}^-] \quad (22)$$

Выразим равновесные концентрации ионов через фактор оттитрованности p и равновесную концентрацию одного из ионов, входящих в состав осадка, например Kat^{m+} . Из произведения растворимости (21) получаем:

$$[\text{An}^{n-}] = \sqrt[m]{\frac{K_s}{[\text{Kat}^{m+}]^n}} = K_s^{\frac{1}{m}} [\text{Kat}^{m+}]^{-\frac{n}{m}}. \quad (23)$$

Равновесная концентрация противоиона X^- к катиону-осадителю Kat^{m+} может быть выражена через фактор оттитрованности следующим образом:

$$p = \frac{mc_t V_t}{nc_o V_o}, \quad \text{откуда} \quad \frac{V_t}{V_o} = \frac{pc_o n}{c_t m} \quad (24)$$

$$[\text{X}^-] = \frac{mV_t c_t}{V_o + V_t} = \frac{c_t m \frac{V_t}{V_o}}{1 + \frac{V_t}{V_o}} = \frac{mc_t \frac{pc_o n}{c_t m}}{1 + \frac{pc_o n}{c_t m}} = \frac{pmnc_o c_t}{mc_t + pnc_o} \quad (25)$$

аналогично получаем выражение для равновесной концентрации противоиона M^+ к осаждаемому аниону An^{n-} :

$$[\text{M}^+] = \frac{nV_o c_o}{V_o + V_t} = \frac{nc_o}{1 + \frac{V_t}{V_o}} = \frac{nc_o}{1 + \frac{pnc_o}{c_t m}} = \frac{mnc_o c_t}{c_t m + pnc_o} \quad (26)$$

Подставим полученные выражения в уравнение электро-нейтральности:

$$m[\text{Kat}^{m+}] + \frac{mnc_o c_t}{mc_t + pnc_o} = nK_s^{\frac{1}{m}} [\text{Kat}^{m+}]^{-\frac{n}{m}} + \frac{pmnc_o c_t}{mc_t + pnc_o} \quad (27)$$

Полученное общее уравнение кривой седиметрического титрования в большинстве случаев не решается аналитически относительно $[\text{Kat}^{m+}]$ (за исключением осадков типа KatAn), но может быть решено относительно степени оттитрованности p для осадка любого типа:

$$(mc_t + pnc_o)m[\text{Kat}^{m+}] + mnc_o c_t = K_s^{\frac{1}{m}} [\text{Kat}^{m+}]^{-\frac{n}{m}} (mc_t + pnc_o)n + pmnc_o c_t$$

$$mc_t m[\text{Kat}^{m+}] + mpnc_o [\text{Kat}^{m+}] + mnc_o c_t = mc_t K_s^{\frac{1}{m}} [\text{Kat}^{m+}]^{-\frac{n}{m}} n + pnc_o K_s^{\frac{1}{m}} [\text{Kat}^{m+}]^{-\frac{n}{m}} n + pmnc_o c_t$$

$$p = \frac{mc_t}{nc_o} \times \frac{nc_o [\text{Kat}^{m+}]^{\frac{n}{m}} - nK_s^{\frac{1}{m}} + m[\text{Kat}^{m+}]^{\frac{n+m}{m}}}{mc_t [\text{Kat}^{m+}]^{\frac{n}{m}} + nK_s^{\frac{1}{m}} - m[\text{Kat}^{m+}]^{\frac{n+m}{m}}} \quad (28)$$

Для осадка KatAn :

$$p = \frac{c_t}{c_o} \times \frac{c_o [\text{Kat}^+] - K_s + [\text{Kat}^+]^2}{c_t [\text{Kat}^+] + K_s - [\text{Kat}^+]^2} \quad (29)$$

Или относительно $[\text{Kat}^+]$:

$$(c_t + pc_o)[\text{Kat}^+] + c_o c_t = \frac{K_s}{[\text{Kat}^+]}(c_t + pc_o) + pc_o c_t$$

$$c_t[\text{Kat}^+] + pc_o[\text{Kat}^+] + c_o c_t = c_t \frac{K_s}{[\text{Kat}^+]} + pc_o \frac{K_s}{[\text{Kat}^+]} + pc_o c_t$$

$$c_t[\text{Kat}^+]^2 + pc_o[\text{Kat}^+]^2 + c_o c_t[\text{Kat}^+] = c_t K_s + pc_o K_s + pc_o c_t[\text{Kat}^+]$$

$$(c_t + pc_o)[\text{Kat}^+]^2 + c_o c_t(1-p)[\text{Kat}^+] - (pc_o K_s + c_t K_s) = 0$$

$$[\text{Kat}^+] = \frac{-c_o c_t(1-p) + \sqrt{(c_o c_t(1-p))^2 + 4K_s(c_t + pc_o)^2}}{2(c_t + pc_o)} \quad (30)$$

Если $c_o = c_t = c$, то:

$$[\text{Kat}^+] = \frac{-c(1-p) + \sqrt{c^2(p-1)^2 + 4K_s(1+p)^2}}{2(1+p)} \quad (31)$$

Для осадка типа Kat_2An и KatAn_2 получаем уравнения третьей степени, решаемые аналитически относительно $[\text{K}^{m+}]$, но расчет весьма трудоемок:

$$[\text{Kat}^+] + \frac{2c_o c_t}{c_t + 2pc_o} = \frac{2K_s}{[\text{Kat}^+]^2} + \frac{2pc_o c_t}{c_t + 2pc_o} \quad (32)$$

$$\text{и} \quad 2[\text{Kat}^{2+}] + \frac{2c_o c_t}{2c_t + pc_o} = \sqrt{\frac{K_s}{[\text{Kat}^{2+}]}} + \frac{2pc_o c_t}{2c_t + pc_o} \quad (33)$$

Поэтому, их удобнее решить относительно степени (фактора) оттитрованности p . Для (32):

$$\begin{aligned} c_t[\text{Kat}^+]^3 + 2pc_o[\text{Kat}^+]^3 + 2c_o c_t[\text{Kat}^+]^2 &= \\ &= c_t 2K_s + 2pc_o 2K_s + [\text{Kat}^+]^2 2pc_o c_t \\ p &= \frac{c_t[\text{Kat}^+]^3 + 2c_o c_t[\text{Kat}^+]^2}{4c_o K_s + [\text{Kat}^+]^2 2c_o c_t - 2c_o[\text{Kat}^+]^3} \end{aligned}$$

$$p = \frac{c_t}{2c_o} \times \frac{[\text{Kat}^+]^3 + 2c_o[\text{Kat}^+]^2}{2K_s + [\text{Kat}^+]^2 c_t - [\text{Kat}^+]^3} \quad (34)$$

Для (33):

$$\begin{aligned} 2c_t 2[\text{Kat}^{2+}] + pc_o 2[\text{Kat}^{2+}] + 2c_o c_t &= \\ &= 2c_t \sqrt{\frac{K_s}{[\text{Kat}^{2+}]}} + pc_o \sqrt{\frac{K_s}{[\text{Kat}^{2+}]}} + 2pc_o c_t \end{aligned}$$

$$p = \frac{2c_t}{c_o} \times \frac{0,5c_o[\text{Kat}^{2+}]^{\frac{1}{2}} + [\text{Kat}^{2+}]^{\frac{3}{2}} - K_s^{\frac{1}{2}}}{c_t[\text{Kat}^{2+}]^{\frac{1}{2}} - [\text{Kat}^{2+}]^{\frac{3}{2}} + K_s^{\frac{1}{2}}} \quad (35)$$

1.3. Факторы, влияющие на величину скачка титрования.

Для получения отчетливой и, следовательно, легко фиксируемой конечной точки титрования необходимо, чтобы вблизи точки эквивалентности небольшое добавление титранта вызывало заметное изменение равновесной концентрации титруемого иона. Рассмотрим факторы, влияющие на величину скачка в процессе титрования.

Величина скачка титрования определяется как разница между значениями $p\text{Kat}_1$ и $p\text{Kat}_2$ (или $p\text{An}_1$ и $p\text{An}_2$) соответствующими фактору оттитрованности $p_1 = 1 - \Delta p$ (начало скачка), и $p_2 = 1 + \Delta p$ (конец скачка). Где:

$$\Delta p = |1 - p| \quad (36)$$

— заданная допустимая абсолютная погрешность титрова-

ния. Так как истинное значение фактора оттитрованности $p=1$, то

$$\frac{\Delta p}{p} = p = \delta \quad (37)$$

где, δ – допустимая относительная погрешность титрования, обусловленная несовпадением точки окончания титрования с точкой эквивалентности. Обычно значение $\Delta p = \delta$ принимают 0,01 или 0,001 (1% или 0,1%). Рассчитаем величину скачка титрования $\Delta pKat$, как разницу значений $pKat_1$ и $pKat_2$, рассчитанных по уравнению (9) для p_1 и уравнению (14) для p_2 :

$$pKat_1 = pK_s + \lg c_t + \lg(1 - p_1) - \lg\left(\frac{c_t}{c_0} + p_1\right) \quad (38)$$

$$pKat_2 = -\lg c_t - \lg(p_2 - 1) + \lg\left(\frac{c_t}{c_0} + p_2\right) \quad (39)$$

С учетом того, что $1 - p_1 = p_2 - 1 = \Delta p = \delta$:

$$\begin{aligned} \Delta pKat &= pKat_1 - pKat_2 = \\ &= pK_s + \lg c_t + \lg(1 - p_1) - \lg(c_t/c_0 + p_1) - \\ &\quad - (-\lg c_t - \lg(p_2 - 1) + \lg(c_t/c_0 + p_2)) = \\ &= pK_s + 2\lg c_t + 2\lg \delta - \lg(c_t/c_0 + p_1) - \lg(c_t/c_0 + p_2) \end{aligned} \quad (40)$$

Так как вблизи точки эквивалентности можно допустить, что

$$(c_t/c_0 + p_1) \approx (c_t/c_0 + p_2) = (c_t/c_0 + 1), \quad (41)$$

то, с учетом (40) и (41), получим

$$\Delta pKat = pK_s + 2\lg c_t + 2\lg \delta - 2\lg(c_t/c_0 + 1) \quad (42)$$

или

$$\Delta pKat = pK_s + 2\lg \delta + 2\lg \frac{c_t c_0}{c_t + c_0} \quad (43)$$

если $c_0 = c_t = c$, то

$$\Delta pKat = pK_s + 2\lg \delta + 2\lg c - 0,6 \quad (44)$$

если $c_0 < c_t$, то $c_t + c_0 \approx c_t$ и:

$$\begin{aligned} \Delta pKat &= pK_s + 2\lg \delta + 2\lg \frac{c_t c_0}{c_t + c_0} \approx \\ &\approx pK_s + 2\lg \delta + 2\lg \frac{c_t c_0}{c_t} \\ \Delta pKat &= pK_s + 2\lg \delta + 2\lg c_0 \end{aligned} \quad (45)$$

Аналогично, если $c_0 > c_t$, то

$$\Delta pKat = pK_s + 2\lg \delta + 2\lg c_t \quad (46)$$

Анализируя уравнение (31) приходим к аналогичному выводу. Если заданная погрешность титрования $\Delta p = \delta = p_2 - 1 = 1 - p_1$, $p_2 + 1 \approx 1 + p_2 \approx 2$, а концентрации титруемого соединения и титранта равны, то из уравнения (31):

$$[Kat]_1 = \frac{-c(1 - p_1) + \sqrt{c^2(p_1 - 1)^2 + 4K_s(1 + p_1)^2}}{2(1 + p_1)} \approx \frac{-\delta c + \sqrt{c^2 \delta^2 + 16K_s}}{4} \quad (47)$$

$$[Kat]_2 = \frac{-c(1 - p_2) + \sqrt{c^2(p_2 - 1)^2 + 4K_s(1 + p_2)^2}}{2(1 + p_2)} \approx \frac{+\delta c + \sqrt{c^2 \delta^2 + 16K_s}}{4} \quad (48)$$

В логарифмической форме:

$$\Delta pKat = pKat_1 - pKat_2 = -\lg \frac{-\delta c + \sqrt{c^2 \delta^2 + 16K_s}}{4} + \lg \frac{+\delta c + \sqrt{c^2 \delta^2 + 16K_s}}{4} \quad (49)$$

$$\Delta pKat = \lg \frac{\delta c + \sqrt{c^2 \delta^2 + 16K_s}}{-\delta c + \sqrt{c^2 \delta^2 + 16K_s}} \quad (50)$$

Домножим числитель и знаменатель дроби под знаком логарифма на величину $\delta c + \sqrt{c^2 \delta^2 + 16K_s}$ и получим:

$$DpKat = \lg \frac{\left(\delta c + \sqrt{c^2 d^2 + 16K_s} \right)^2}{\left(-\delta c + \sqrt{c^2 d^2 + 16K_s} \right) \left(\delta c + \sqrt{c^2 d^2 + 16K_s} \right)} = \lg \frac{\left(\delta c + \sqrt{c^2 d^2 + 16K_s} \right)^2}{16K_s}$$

$$DpKat = pK_s - 1, 2 + 2 \lg \left(\delta c + \sqrt{c^2 d^2 + 16K_s} \right) \quad (51)$$

Если $16K_s < (\delta c)^2$, а это выполняется в большинстве случаев, то:

$$DpKat = pK_s - 1, 2 + 2 \lg (2\delta c) = pK_s + 2 \lg c + 2 \lg d - 0, 6 \quad (52)$$

$$DpKat = pK_s + 2 \lg c + 2 \lg d - 0, 6 \quad (53)$$

То есть мы получили уравнение (44) альтернативным путем, причем сущность химических приближений сохраняется, при ином порядке проведения преобразований.

Из приведенных выше рассуждений и анализируя уравнения (42)-(46) и (53), можно сделать следующие выводы:

1. величина скачка титрования возрастает с увеличением заданной допустимой погрешности титрования.¹
2. величина скачка титрования возрастает с увеличением концентрации титранта (43), причем если она больше концентрации титруемого вещества (45), то ее изменение практически не влияет на величину скачка титрования (рис. 1).
3. величина скачка титрования возрастает с увеличением концентрации титруемого вещества (43), причем если она больше концентрации титранта (46), то ее изменение практически не влияет на величину скачка титрования (рис. 2).
4. величина скачка титрования возрастает с уменьшением растворимости (увеличением pK_s) образующегося осадка (рис. 3):

- с увеличением температуры растворимость возрастает – величина скачка уменьшается,
- с увеличением ионной силы раствора растворимость возрастает – величина скачка уменьшается (влияние незначительно по сравнению с другими факторами),

¹ Если говорить более точно, понятие величины скачка титрования определяется заданной допустимой погрешностью.

– при участии ионов, образующих осадок, в побочных реакциях условное произведение растворимости возрастает – величина скачка уменьшается.

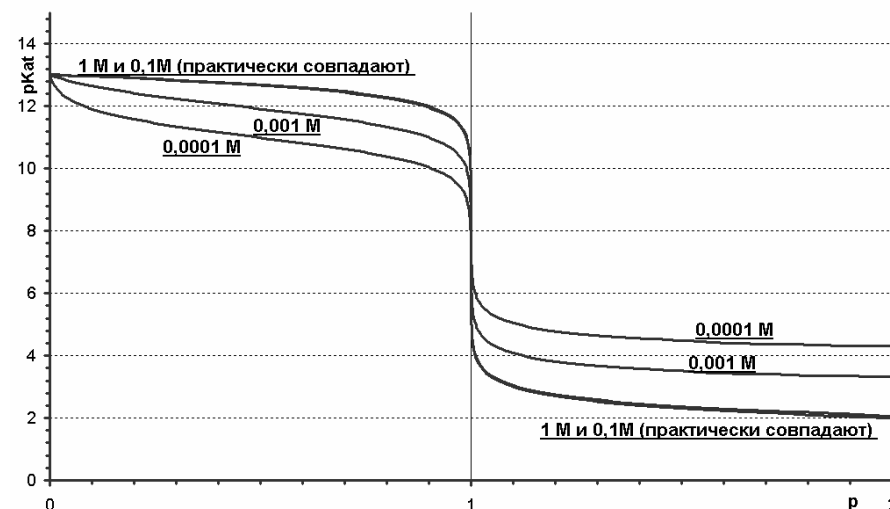


Рис. 1 Кривые седиметрического титрования соединения МАп концентрации 0,01 моль/л и $K_s=10^{-15}$ раствором KatX различных концентраций (осадок – KatAn). На рисунке указаны концентрации титранта.

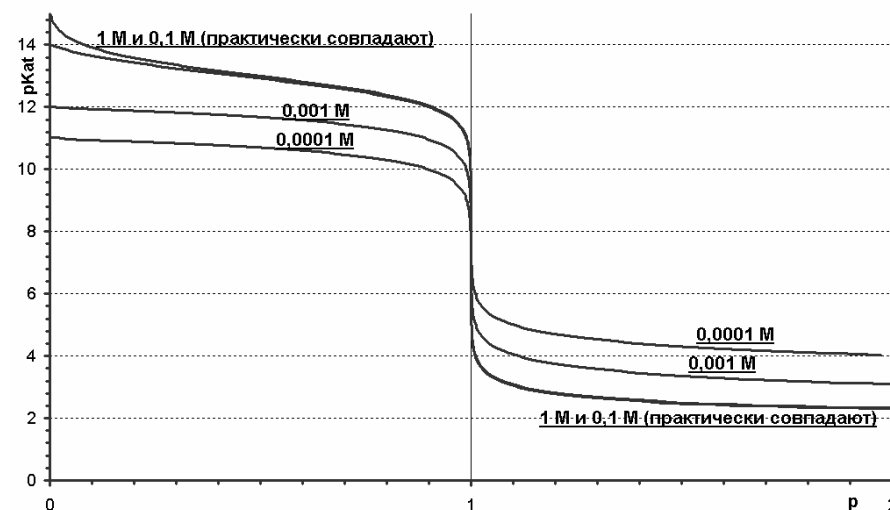


Рис. 2 Кривые седиметрического титрования соединения МАп различных концентраций и $K_s=10^{-15}$ раствором KatX концентрации 0,01 моль/л

(осадок – KatAn). На рисунке указаны концентрации титруемого вещества.

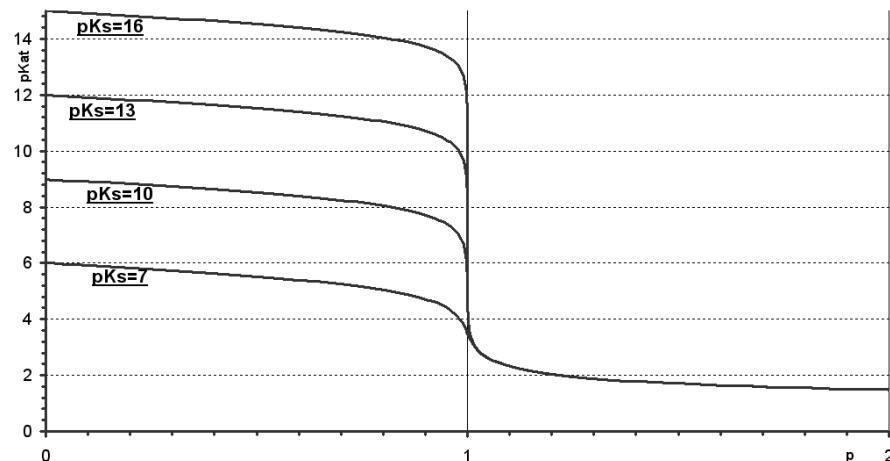


Рис. 3 Кривые седиметрического титрования соединения МАп концентрации 0,1 моль/л раствором KatX концентрации 0,1 моль/л (осадок – KatAn) с образованием осадков разной растворимости.

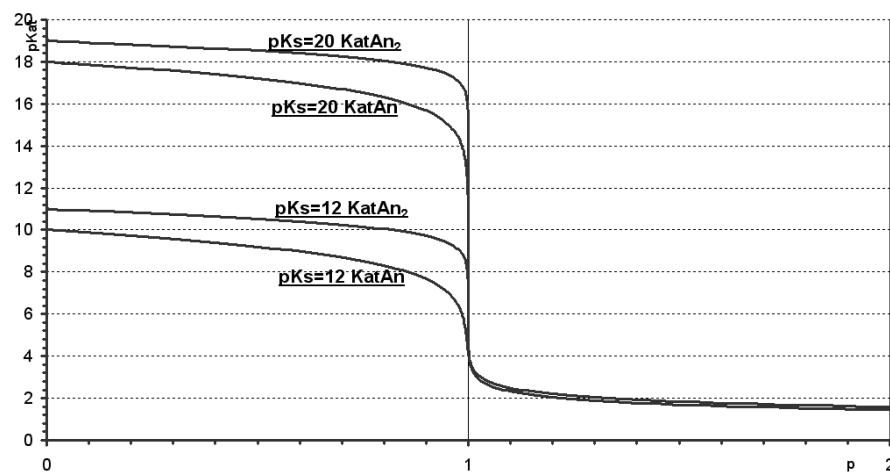


Рис. 4 Кривые седиметрического титрования с образованием осадков разной растворимости и стехиометрии (указано на рисунке). Все концентрации 0,1 моль/л, титранты KatX и KatX₂.

Несмотря на то, что сделанные выводы получены для систем с осадком состава KatAn, они будут справедливы, в общем, и для

систем с осадками другого состава. На рисунке 4 приведены кривые титрования для симметричных и несимметричных осадков с различным значением произведения растворимости.

1.4. Погрешности седиметрического титрования.

Рассмотрим некоторые источники возникновения погрешностей седиметрического титрования.

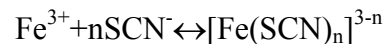
1.4.1. Как и во всех титриметрических методах, инструментальные случайные погрешности анализа носят случайный характер и обусловлены, преимущественно, ошибкой измерения объема титранта, то есть классом точности используемой мерной посуды. Однако, наиболее распространенные седиметрические методики (аргентометрия и меркурометрия) основаны на применении дорогостоящих солей серебра и ядовитых солей ртути и, чтобы уменьшить их расход, в седиметрическом титровании часто используются малые объемы титрантов (полумикрометод). При использовании бюреток малого объема увеличивается вклад «погрешности капли», то есть, дозирования титранта (влияние поверхностных явлений) и, таким образом возрастает погрешность измерения объема титранта.

1.4.2. Индикаторные погрешности титрования имеют, как правило, постоянный знак и постоянную или пропорциональную величину. Они обусловлены двумя причинами:

- расходом титранта на взаимодействие с индикатором при индикаторном способе фиксирования точки эквивалентности;
- несовпадением точки конца титрования с точкой эквивалентности.

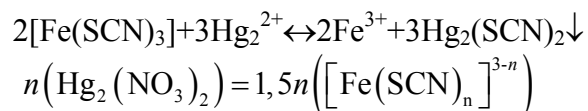
Величину погрешностей, обусловленных перерасходом титранта, можно оценить только экспериментально, так как они обусловлены физическими и органолептическими характеристиками образующихся или разрушающихся вблизи точки эквивалентности соединений. Причем, величина этих погрешностей может быть практически пропорциональной количеству добавленного индикатора или не зависеть от него (характерно для одноцветных индикаторов). Например, при титровании ионов се-

ребра тиоцианатом калия в присутствии солей железа (III), красное окрашивание появляется при образовании достаточного количества (зависит от чувствительности глаза и коэффициента светопоглощения соединения) ионов $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$ и перерасход титранта будет постоянен:



$$n \times n([\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}) = n(\text{KSCN})$$

При меркуриметрическом титровании галогенидов в присутствии роданида железа (III), красное окрашивание исчезает при разрушении комплексных ионов $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$, которое происходит при добавлении достаточного количества титранта, и погрешность титрования будет увеличиваться с увеличением количества индикатора (см. II.2.):



Величина относительной погрешности подобного рода может быть рассчитана следующим образом. Пусть Dc_{Ind} – фиксируемая визуально величина изменения концентрации индикатора, причем для двухцветных индикаторов $Dc_{\text{Ind}} \approx 0,5c_{\text{Ind}}$ (например, половина – красная, половина – синяя), для одноцветных индикаторов $Dc_{\text{Ind}} \approx c_{\text{Ind}}$ (весь индикатор переходит в цветную форму или разрушается) или $Dc_{\text{Ind}} \approx \text{const}$ (достаточное количество видимой формы). Если индикатор взаимодействует с титрантом также как и с определяемым веществом (с той же стехиометрией), то относительная погрешность будет определяться:

$$\text{д} = \frac{Dc_{\text{Ind}}(V_0 + V_t)}{c_0 V_0} \text{ или с учетом (6):}$$

$$\begin{aligned} \text{д} &= \frac{Dc_{\text{Ind}}(V_0 + V_t)}{c_0 V_0} = \frac{Dc_{\text{Ind}} \left(1 + \frac{V_t}{V_0}\right)}{c_0} = \frac{Dc_{\text{Ind}} \left(1 + \frac{pc_0}{c_t}\right)}{c_0} = \\ &= \frac{\Delta c_{\text{Ind}}(c_t + pc_0)}{c_0 c_t} \approx \frac{\Delta c_{\text{Ind}}(c_t + c_0)}{c_0 c_t} \end{aligned} \quad (54)$$

Если $c = c_0 < c_t$ или $c = c_t < c_0$, то

$$\boxed{\text{д} \approx \frac{Dc_{\text{Ind}}}{c}} \quad (55)$$

где c – меньшая из концентраций.

Ошибки, связанные с отличием точки конца титрования от точки эквивалентности, могут быть приблизительно оценены для каждой седиметрической методики расчетным путем.

При известном значении показателя титрования индикатора pT , можно рассчитать значение фактора оттитрованности пользуясь выражением (28). Так как истинное значение фактора оттитрованности $p=1$, то относительная индикаторная погрешность будет численно равна абсолютной $\Delta p = p-1 = \delta$ и для случая (28):

$$\text{д} = \frac{mc_t}{nc_o} \times \frac{nc_o [\text{Kat}^{m+}]^{\frac{n}{m}} - nK_s^{\frac{1}{m}} + m [\text{Kat}^{m+}]^{\frac{n+m}{m}}}{mc_t [\text{Kat}^{m+}]^{\frac{n}{m}} + nK_s^{\frac{1}{m}} - m [\text{Kat}^{m+}]^{\frac{n+m}{m}}} - 1 \quad (56)$$

В каждом индивидуальном случае можно применять более наглядные преобразованные выражения (29),(34),(35). Для осадка типа KatAn:

$$\text{д} = \frac{c_t}{c_o} \times \frac{[\text{Kat}^+]^2 + c_o [\text{Kat}^+] - K_s}{-[\text{Kat}^+]^2 + c_t [\text{Kat}^+] + K_s} - 1 \quad (57)$$

Если мы располагаем априорной информацией о том, что

раствор недотитрован, то для расчета погрешности титрования можно использовать преобразованное выражение (9), с учетом того, что $\Delta p = p - l = \delta$ и вблизи точки эквивалентности $p \approx l$:

$$pKat = pK_s + \lg c_i + \lg(1 - p) - \lg(c_i/c_0 + p)$$

$$pT = pK_s + \lg c_i + \lg \delta - \lg(c_i/c_0 + 1)$$

$$\lg d = pT - pK_s - \lg c_i + \lg(c_i/c_0 + 1)$$

$$d = \frac{c_i + c_0}{c_i c_0} 10^{pT - pK_s} \quad (58)$$

Если раствор перетитрован, то из выражения (14), с учетом того, что $\Delta p = l - p = \delta$ и вблизи точки эквивалентности $p \approx l$:

$$pKat = -\lg c_i - \lg(p - 1) + \lg(c_i/c_0 + p)$$

$$pT = -\lg c_i - \lg d + \lg(c_i/c_0 + p)$$

$$\lg d = -pT - \lg c_i + \lg(c_i/c_0 + 1)$$

$$d = \frac{c_i + c_0}{c_i c_0} 10^{-pT} \quad (59)$$

Влияние количества добавленного индикатора на величину погрешностей этого типа связано с изменением показателя титрования индикатора при изменении его концентрации (см. далее метод Мора (77) и метод Фольгарда выражение (84)).

1.5. Кривые титрования смесей галогенидов.

В качестве примера осадительного титрования смеси веществ, рассмотрим ионные равновесия при титровании раствора, содержащего хлорид- бромид- и иодид- ионы в равных концентрациях c_0 раствором нитрата серебра концентрации c_i . На рисунке 5 представлены кривые титрования Cl^- и Br^- , рассчитанные

по уравнению (28), причем кривая титрования хлорида смещена по оси абсцисс на «+1».

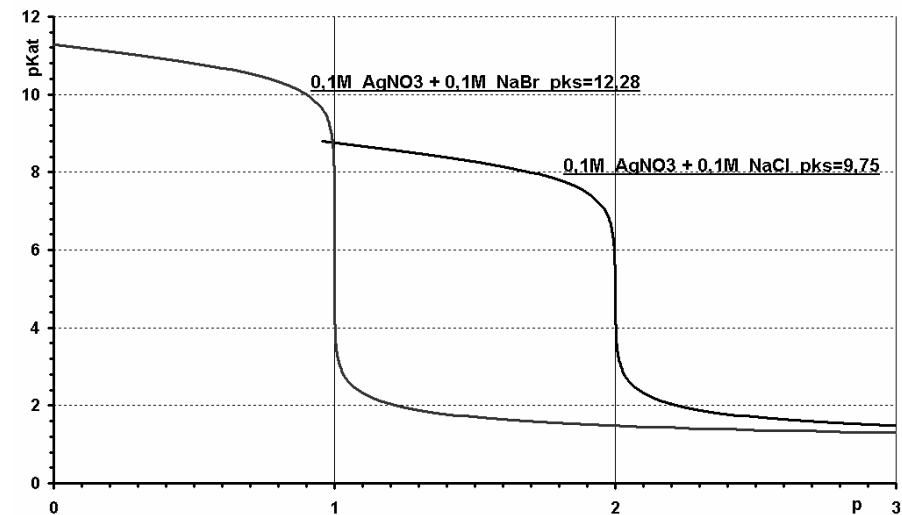


Рис. 5 Кривые титрования 0,1 М растворов бромидов и хлоридов натрия 0,1 М раствором нитрата серебра

Как видно из рисунка, при уменьшении значения pAg (увеличении $[\text{Ag}^+]$), выпадение осадка бромидов серебра происходит до тех пор, пока не будет достигнуто значение pAg , соответствующее началу выпадения осадка хлоридов серебра (пересечение кривых титрования). При дальнейшем добавлении титранта и уменьшении pAg будет происходить одновременное образование двух осадков. Аналогичная ситуация наблюдается и при титровании других галогенидов, причем, чем больше различие в произведениях растворимости образующихся соединений, тем более полное осаждение менее растворимого осадка достигается до начала образования более растворимого. Это наглядно видно из рисунков 5 и 6, то есть титрование смеси хлорида и иодида, очевидно, даст более точные результаты. На рисунке 7 представлена кривая титрования смеси всех трех галогенидов.

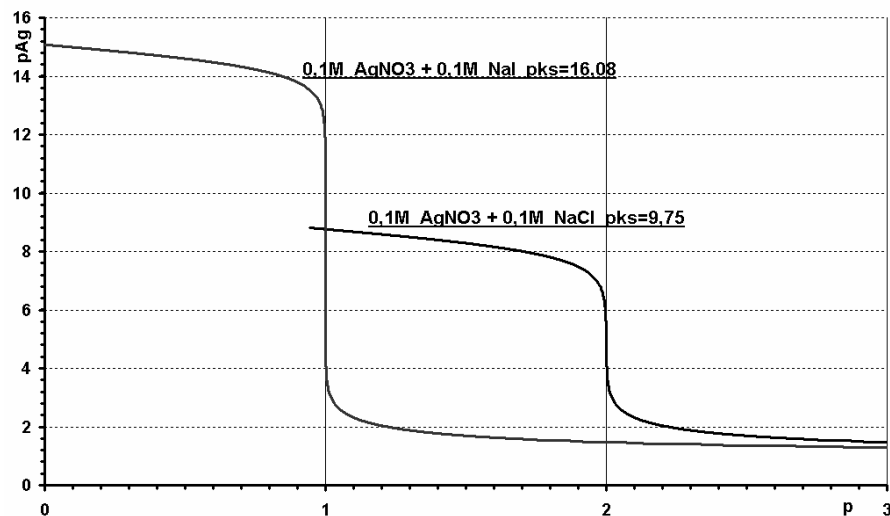


Рис. 6 Кривые титрования 0,1 М растворов иодида и хлорида натрия 0,1 М раствором нитрата серебра.

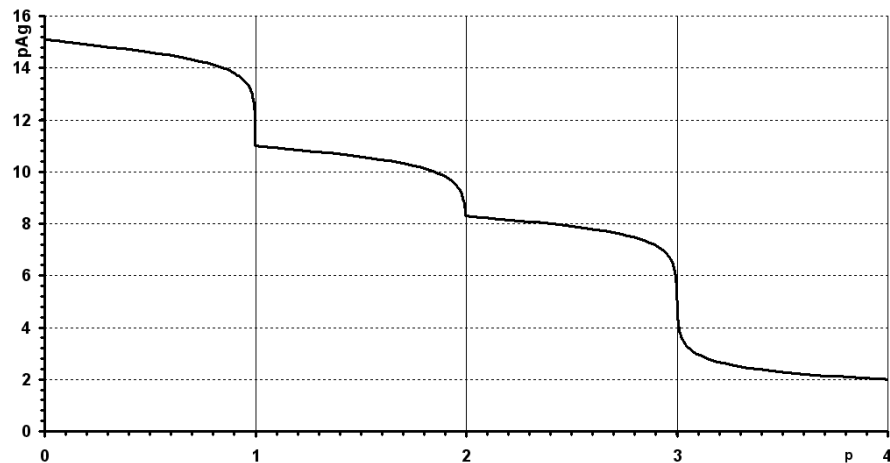


Рис. 7 Кривая титрования смеси иодида, бромид и хлорида натрия (0,1 М) раствором нитрата серебра (0,1 М).

Рассмотрим условия, соответствующие возможности раздельного определения нескольких соединений в смеси, ограничившись соединениями типа KatAn. Пусть А менее растворимое соединение (например, иодид на рисунке 8), а В – более растворимое (например, бромид на рисунке 8), т.е.:

$$pK_s(A) > pK_s(B) \quad (60)$$

Возможность фиксирования конечной точки титрования определяется минимальной величиной скачка титрования, которая может быть зафиксирована посредством визуального или инструментального наблюдения. Пусть эта величина $\Delta pKat_{\min}$; концентрации титруемых соединений и титранта одинаковы (уменьшение концентрации В, за счет разбавления при титровании А, учитывать не будем), тогда из уравнения (9), при заданной допустимой относительной индикаторной погрешности титрования δ , получим $pKat_1(A)$, соответствующее началу скачка титрования соединения А:

$$pKat_1(A) = pK_s(A) + \lg c + \lg \delta - \lg 2 \quad (61)$$

Окончание скачка титрования $pKat_2(A)$ будет определяться началом выпадения осадка более растворимого соединения В (2):

$$pKat_2(A) = pK_s(B) + \lg c \quad (62)$$

Для уверенного фиксирования точки титрования соединения А необходимо, чтобы:

$$\Delta pKat_{\min} < pKat_1(A) - pKat_2(A) \quad (63)$$

$$\Delta pKat_{\min} < pK_s(A) + \lg c + \lg \delta - 0,3 - (pK_s(B) + \lg c)$$

$$\Delta pKat_{\min} < pK_s(A) - pK_s(B) + \lg \delta - 0,3$$

$$pK_s(A) - pK_s(B) > \Delta pKat_{\min} - \lg \delta + 0,3 \quad (64)$$

Если принять точку титрования как середину скачка титрования, то из (61) и (62):

$$pKat = \frac{pKat_1(A) + pKat_2(A)}{2} \quad (65)$$

$$pKat = \frac{pK_s(A) + \lg c + \lg d - \lg 2 + pK_s(B) + \lg c}{2}$$

$$pKat_{m.экв.} = \frac{pK_s(A) + pK_s(B) + \lg d}{2} + \lg c - 0,15 \quad (66)$$

При индикаторном фиксировании точки эквивалентности, показатель титрования индикатора должен быть близок к значению, рассчитанному по уравнению (66).

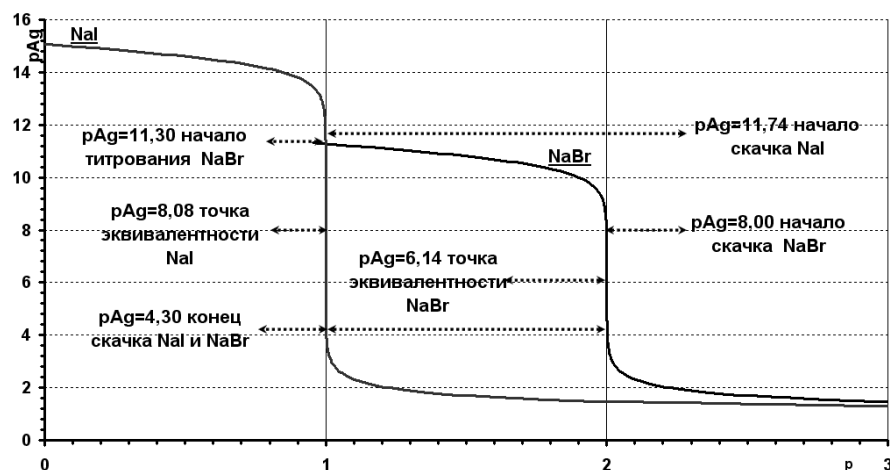


Рис. 8 Кривые титрования 0,1 М растворов иодида и бромида натрия 0,1 М раствором нитрата серебра

Условие фиксирования второй точки титрования определяется выражением (44):

$$pK_s(B) > \Delta pKat_{\min} - 2 \lg d - 2 \lg c + 0,6 \quad (67)$$

Суммируя уравнения (67) и (64) получим условие, необходимое, для определения соединения А в присутствии более растворимого соединения В:

$$pK_s(A) > 2\Delta pKat_{\min} - 3 \lg d - 2 \lg c + 0,9 \quad (68)$$

Таким образом, для отдельного седиментрического определения двух соединений, образующих осадки различной растворимости, необходимо выполнение следующих условий:

$$\begin{cases} pK_s(A) > pK_s(B) > \Delta pKat_{\min} - 2 \lg d - 2 \lg c + 0,6 \\ pK_s(A) - pK_s(B) > \Delta pKat_{\min} - \lg d + 0,3 \end{cases} \quad (69)$$

Еще раз следует подчеркнуть, что сделанные выводы могут быть экстраполированы на общие случаи только с учетом тех приближений, которые были сделаны в ходе рассуждений

Пример 1: С какой относительной погрешностью возможно определение содержания хлорида и бромида при их совместном присутствии, если концентрации титруемых ионов и титранта 0,01 моль/л, минимально возможная величина скачка титрования 2?

Из уравнения (64):

$$pK_s(A) - pK_s(B) > \Delta pKat_{\min} - \lg d + 0,3$$

$$12,28 - 9,75 > 2 - \lg d + 0,3$$

$$\lg d > -12,28 + 9,75 - 0,3$$

$$\lg d > -2,83$$

$$d > 0,0015$$

Из уравнения (67):

$$pK_s(B) > \Delta pKat_{\min} - 2 \lg d - 2 \lg c + 0,6$$

$$9,75 > 2 - 2 \lg d - 2 \times (-2) + 0,6$$

$$\lg d > 0,5 \times (-9,75 + 4 + 2 + 0,6)$$

$$d > 0,027$$

То есть определение хлорида и бромида при данных условиях возможно с погрешностью не менее 3%.

Пример 2: Какими минимальными значениями pK_s должны обладать осадки титруемых ионов, что бы их можно было определить при совместном присутствии в концентрациях 0,1 моль/л

с точность 0,1%, если минимальная фиксируемая величина скачка титрования составляет 1,5 единицы?

Из уравнения (67):

$$pK_s(B) > \Delta pKat_{\min} - 2 \lg d - 2 \lg c + 0,6$$

$$pK_s(B) > 1,5 - 2 \times (-3) - 2 \times (-1) + 0,6$$

$$pK_s(B) > 10,1$$

Из уравнения (64):

$$pK_s(A) - pK_s(B) > \Delta pKat_{\min} - \lg d + 0,3$$

$$pK_s(A) - 10,1 > 1,5 + 3 + 0,3$$

$$pK_s(A) > 14,9$$

Пример 3: При каких значениях показателя титрования необходимо закончить титрование смеси иодида и хлорида при совместном присутствии в концентрациях 0,1 моль/л с точность 0,1%, если минимальная фиксируемая величина скачка титрования составляет 1,5 единицы?

Для фиксирования точки титрования иодида необходим индикатор, с показателем титрования, определяемым уравнением (66):

$$pKat_{\text{т. экв.}} = \frac{pK_s(A) + pK_s(B) + \lg d}{2} + \lg c - 0,15$$

$$pT = \frac{16,08 + 9,75 - 3}{2} - 1 - 0,15 = 10,3$$

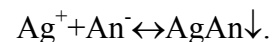
Для хлорида из уравнения (12):

$$pT = 0,5 pK_s = \frac{9,75}{2} = 4,9$$

II ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ ОСАДИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ.

II.1. Аргентометрия

Аргентометрический метод основан на применении в качестве титранта стандартного раствора нитрата серебра:

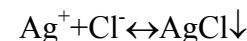


Для определения ионов серебра применяют хлорид натрия.

Аргентометрия принадлежит к давно известным методам анализа. До последнего времени им чаще всего пользовались для определения галогенид-ионов и ионов серебра. Одним из существенных недостатков метода является использование дорогостоящих солей серебра.

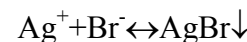
В методе аргентометрии обычно применяют индикаторные способы определения конечной точки титрования. В зависимости от этого различают метод Мора, метод Фаянса, метод Фольгарда (или тиоцианатометрия – титрование по остатку с использованием в качестве второго титранта раствора тиоцианата калия или аммония). Менее распространены безиндикаторные (метод Гей-Люссака, метод Либиха) и инструментальные способы фиксирования точки эквивалентности.

II.1.1. Метод Мора основан на реакциях, протекающих между ионами серебра и галогенид-ионами в присутствии хромата калия:



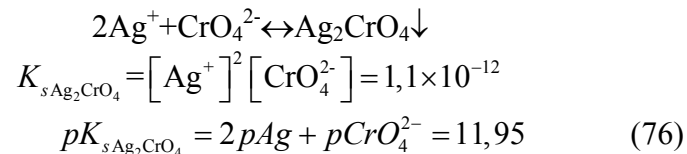
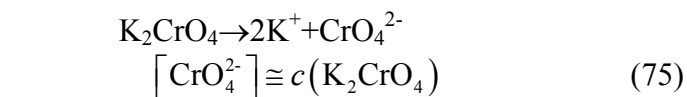
$$K_{s\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,8 \times 10^{-10}$$

$$pK_{s\text{AgCl}} = pAg + pCl = 9,75 \quad (73)$$



$$K_{s\text{AgBr}} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = 5,3 \times 10^{-13}$$

$$pK_{s\text{AgBr}} = pAg + pBr = 12,28 \quad (74)$$



Применение K_2CrO_4 в качестве индикатора основано на способности хромат-иона давать с ионами серебра осадок кирпично-красного цвета Ag_2CrO_4 , который начинает выпадать лишь после того, как определяемые ионы Cl^- и Br^- будут практически нацело осаждены в виде AgCl или AgBr . На рисунке 9 показаны ионные равновесия при титровании хлорида натрия.

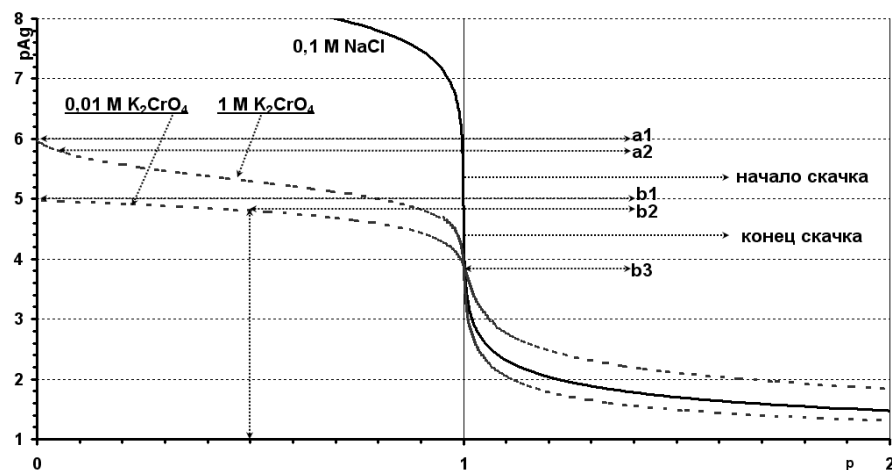


Рис. 9 Кривые титрования 0,1 М раствора NaCl , 1 М K_2CrO_4 , 0,01 М K_2CrO_4 раствором нитрата серебра концентрации 0,1 моль/л.

Если начало выпадения осадка хромата серебра (точка a1 для 1М раствора хромата и b1 для 0,01М раствора на рисунке 9), считать показателем титрования pT , соответствующим точке конца титрования¹ то из (76) получаем:

¹ Можно показателем титрования считать момент выпадения достаточного видимого количества осадка хромата серебра или др.

$$\begin{aligned} pT = p\text{Ag} &= 0,5(pK_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} - p\text{CrO}_4^{2-}) \\ pT &= 5,98 + 0,5 \lg c(\text{K}_2\text{CrO}_4) \end{aligned} \quad (77)$$

При концентрациях индикатора 1 моль/л и 0,01 моль/л показатель титрования будет $pT=4,98$ (точка b1 на рис. 9) и $pT=5,98$ (точка a1), соответственно.

В зависимости от концентрации индикатора могут возникать индикаторные погрешности разного типа. В процессе титрования хлорида:

– в точке эквивалентности по уравнению (12) $p\text{Ag}=4,88$

– в начале (11) скачка титрования при погрешности титрования $\delta=0,001$ $p\text{Ag}=5,45$

– в конце скачка титрования (17) $p\text{Ag}=4,30$.

Показатель титрования практически совпадает с точкой эквивалентности и лежит в пределах скачка титрования – индикаторная погрешность титрования незначительна и будет обусловлена расходом титранта на образование осадка Ag_2CrO_4 в количестве, достаточном для визуального наблюдения (уравнение (55)).

Так как $pT=4,98 > p\text{Ag}=4,88$, то титрование будет закончено до наступления точки и индикаторная погрешность титрования, обусловленная несовпадением точки титрования с точкой эквивалентности, будет определяться выражениями (56)-(58). Если считать, что для наблюдения окраски необходимо достаточное количество титранта (точка b2 соответствует $\approx 50\%$ прореагировавшего индикатора и b3 – весь индикатор прореагировал), то показатель титрования изменяется, но как видно из рисунка, для 50% прореагировавшего индикатора, все равно находится в пределах скачка титрования и индикаторная погрешность будет определяться, преимущественно, уравнением (55).

При концентрации хромата калия 1 моль/л и точка начала выпадения хромата серебра (a1) и точка, соответствующая его расходу 5% (a2), лежат вне пределов скачка титрования (уравнения (56)-(58)).

При титровании бромида:

– в точке эквивалентности по уравнению (12) $p\text{Ag}=6,14$

– в начале скачка титрования (11) при погрешности титрования $\delta=0,001$ $p\text{Ag}=7,98$

–в конце скачка (17) $pAg=4,30$.

Показатель титрования при использовании и одномолярного и сантимольярного хромата калия меньше pAg в точке эквивалентности, но лежит в пределах скачка титрования – раствор будет несколько перетитрован, но, тем не менее, индикаторная погрешность титрования будет меньше 0,001 и, как и в случае хлорида, обусловлена расходом титранта на образование осадка Ag_2CrO_4 в количестве, достаточном для визуального наблюдения, причем концентрация хромата калия не будет существенно влиять на величину погрешности титрования. Однако, использование растворов индикатора высоких концентраций нецелесообразно, так как собственная окраска индикатора будет маскировать окраску его окрашенной формы.

Метод Мора имеет ряд недостатков:

– применим только для определения хлоридов и бромидов и неприменим для определения иодидов и тиоцианатов, титрование которых сопровождается образованием коллоидных систем и адсорбцией, затрудняющих установление конечной точки титрования, а так же окислительно-восстановительными процессами.

– нельзя применять в кислых и сильнощелочных средах. В кислых средах хромат переходит в дихромат, который образует с ионами серебра красный осадок, растворимый в кислоте. В сильнощелочном растворе образуется оксид серебра. Поэтому рН раствора должен быть не меньше 6,5 и не больше 10. В присутствии солей аммония водородный показатель должен лежать в области 6,5-7,2 т.к. значительные концентрации аммиака увеличивают растворимость солей серебра.

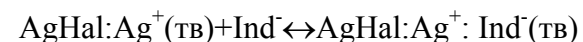
– мешают ионы, образующие осадки с ионами индикатора или титранта (Hg^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} , S^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , $C_2O_4^{2-}$ и др.).

–нельзя титровать окрашенные растворы, маскирующие окраску хромата серебра в точке эквивалентности.

II.1.2. Метод Фаянса основан на прямом титровании галогенидов стандартным раствором $AgNO_3$ в присутствии адсорбци-

онных индикаторов.

Механизм действия адсорбционных индикаторов можно описать следующим образом. В процессе осаждения на поверхности осадка всегда адсорбируются катионы и анионы (первично адсорбированные ионы), входящие в состав кристаллической решетки, в зависимости от того, что находится в избытке. Вследствие этого, поверхность осадка приобретает заряд, под действием которого к частицам осадка из раствора притягиваются противоположно заряженные ионы (противоионы) индикатора, которые удерживаются слабее. Так, в процессе титрования галогенидов, до точки эквивалентности поверхность осадка имеет отрицательный заряд и анион индикатора отталкивается от осадка. При прохождении изоэлектрической точки, первично адсорбированным ионом становится Ag^+ , и анион индикатора адсорбируется на поверхности осадка в качестве противоиона, с изменением цвета осадка:



Причем изменение окраски происходит в результате процесса адсорбции, а не осаждения, так как произведение концентраций ионов индикатора и ионов серебра во время титрования не достигает значения произведения растворимости. Адсорбция обратима: краситель десорбируется при добавлении титруемых ионов.

Наиболее известными представителями адсорбционных индикаторов являются: флуоресцеин, эозин, дихлорфлуоресцеин. С флуоресцеином обычно титруют хлориды. В водном растворе флуоресцеин диссоциирует на флуоресцеинат-ионы, придающие раствору желто-зеленую окраску, а вблизи точки эквивалентности появляется красная окраска, характерная для флуоресцеината серебра. Бромиды и иодиды титруют в присутствии эозина (тетрабромфлуоресцеина), который диссоциирует с образованием анионов, придающих раствору розовую окраску; вблизи точки эквивалентности поверхность осадка окрашивается в красно-фиолетовый цвет.

При титровании с адсорбционными индикаторами имеет

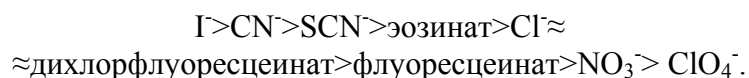
значение ряд факторов:

– Интенсивность изменения окраски зависит от количества адсорбированного индикатора и, следовательно, площади поверхности осадка. Если же осадок скоагулирует, то адсорбирующая поверхность уменьшится настолько, что перемена окраски индикатора станет не резкой. Для предупреждения коагуляции к раствору иногда добавляют защитный коллоид, например, декстрин (при титровании Cl^-), крахмал и т.п. Следует также избегать сильного встряхивания колбы при титровании.

– Осадок должен прочно адсорбировать собственные ионы. Это свойство характерно для аморфных осадков, а ион индикатора (Ind^-) в процессе титрования не должен замещать первично адсорбированный ион, однако, вблизи точки эквивалентности должен адсорбироваться и прочно удерживаться в слое противоионов, окружающем первично адсорбированные ионы.

– Активной формой большинства адсорбционных индикаторов является анионное основание (реже катионная кислота, например, *n*-этоксихризоидин для титрования иодидов). Поэтому создают такое значение pH, при котором доминирует ионная форма индикатора. Так, для флуоресцеина $pK_a \approx 8$, и титрование должно проводиться в нейтральной или слабощелочной среде (pH от 7 до 10). Если вместо флуоресцеина применять дихлорфлуоресцеин, являющийся более сильной кислотой, то можно титровать в слабокислой среде (при $\text{pH} \approx 4$). Молекулярная форма эозина является значительно более сильной кислотой, поэтому титрование с ним (бромидов, иодидов и тиоцианатов) возможно при $\text{pH} \approx 2$.

– Необходимо иметь информацию о том, в каком порядке анионы способны замещать друг друга на поверхности галогенида серебра. Так, при $\text{pH} \approx 7$ способность анионов, находящихся в растворе, замещать анионы, адсорбированные на осадке галогенида серебра, уменьшается в следующем порядке:



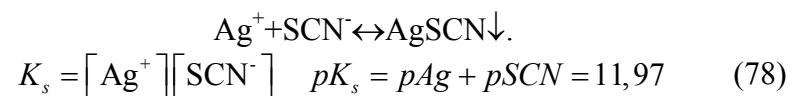
Эозин нельзя использовать в качестве индикатора при титро-

вании хлорида, поскольку его анион легко замещает хлорид-ионы; флуоресцеин применяют (при $\text{pH} \approx 7$) в качестве индикатора при определении любых галогенидов; дихлорфлуоресцеин можно использовать при определении хлорида если понизить его адсорбционную способность за счет протонирования (довести pH уксусной кислотой до ≈ 4).

– большая ионная сила раствора может способствовать ионизации ионной пары Ag^+Ind^- и сдвигать конечную точку титрования, а также при больших концентрациях посторонних солей их анионы могут конкурировать с анионами индикатора при адсорбции на поверхности осадка галогенида серебра в качестве противоионов. В результате этого изменение окраски будет менее интенсивным или вообще не произойдет.

– некоторые адсорбционные индикаторы светочувствительны, поэтому при большой площади поверхности осадка возрастает вероятность интенсивного фотораспада и в связи с этим необходимо применять рассеянный комнатный свет. Например, если титрование хлоридов проводить слишком медленно, дихлорфлуоресцеинат может подвергнуться фотораспаду. Этого можно избежать добавлением индикатора вблизи конечной точки, а не в начале титрования.

II.1.3. Метод Фольгарда основан на применении в качестве осадителя рабочего раствора, содержащего роданид-ионы:



В качестве рабочих растворов используют: для определения Ag^+ -ионов – тиоцианат аммония (калия), для определения галогенидов и других анионов – нитрат серебра и тиоцианат аммония (калия). В последнем случае определяемый компонент осаждают точно измеренным избытком раствора нитрата серебра с последующим титрованием избытка серебра раствором тиоцианата калия или аммония (обратное титрование).

В качестве индикатора в методе Фольгарда применяют насыщенный раствор железоаммонийных квасцов. При добавле-

нии первых капель избытка тиоцианата появляется кроваво-красное окрашивание:

$$\text{Fe}^{3+} + n\text{SCN}^- = [\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$$

$$B_n = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})_n^{(3-n)+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]^n} \quad (79)$$

Титрование следует проводить в кислой среде для предупреждения осаждения железа (III) в виде гидроксида. Концентрацию индикатора, при которой погрешность титрования была бы минимальной, можно рассчитать следующим образом. Экспериментально найдено, что можно обнаружить красную окраску $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$ при концентрации $\approx 7 \times 10^{-6}$ моль/л. Для того, чтобы окраска роданидного комплекса общего состава $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$, где n – среднее число лигандов внутренней сферы, появилась в точке эквивалентности, т.е. в момент равенства аналитических концентраций ионов серебра и роданид-ионов, должно выполняться условие:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{SCN}^-] + n[\text{Fe}(\text{SCN})_n^{3-n}] = [\text{SCN}^-] + n \times 7 \times 10^{-6} \quad (80)$$

$$\text{или} \quad \frac{K_s}{[\text{SCN}^-]} = [\text{SCN}^-] + n \times 7 \times 10^{-6} \quad (81)$$

Предположив, что образуются преимущественно монокоординированные комплексы и решив уравнение относительно $[\text{SCN}^-]$, получим $[\text{SCN}^-] = 2 \times 10^{-7}$ моль/л. Из значения константы устойчивости (79) при $n=1$ и $\beta_1 = 1,4 \times 10^2$, находим:

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]}{B_1 [\text{SCN}^-]} = \frac{7 \times 10^{-6}}{2 \times 10^{-7} \times 1,4 \times 10^2} = 0,3 \text{ моль/л} \quad (82)$$

При титровании по методу Фольгарда эта концентрация не является строго обязательной. Так как концентрация визуально-наблюдаемой формы достаточно мала ($\approx 7 \times 10^{-6}$ моль/л), из выражения (55) получаем:

$$0,001 \approx \frac{7 \times 10^{-6}}{c} \quad c \approx 7 \times 10^{-3} \text{ моль/л}$$

То есть, если при титровании применяются растворы, с концентрациями большими чем 7×10^{-6} моль/л, индикаторная погрешность титрования определяется несовпадением показателя титрования и точки эквивалентности. Определим зависимость показателя титрования от концентрации индикатора. Из выражений (78) и (79) после логарифмирования и подстановки:

$$pAg = pK_s - p\text{SCN} = pK_s + \lg \text{SCN} =$$

$$= pK_s + \lg [\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}] - \lg [\text{Fe}^{3+}] - \lg B \quad (83)$$

$$pAg = 11,97 + \lg(7 \times 10^{-6}) - \lg c_{\text{Fe}^{3+}} - \lg(1,4 \times 10^2) = 4,67 - \lg c_{\text{Fe}^{3+}}$$

$$pT = 4,67 - \lg c_{\text{Fe}^{3+}} \quad (84)$$

На рисунке 10 показаны кривые титрования галогенидов и роданида. Видно, что скачок титрования для роданида лежит в области от 4,3 до 7,6 и для погрешности титрования $< 0,1\%$, в этих же пределах должен находиться и показатель титрования, что соответствует изменению концентрации ионов железа (III) в растворе от $1,2 \times 10^{-3}$ моль/л до 2,3 моль/л. На практике же найдено, что при концентрации, превышающей 0,2 моль/л, собственная окраска индикатора затрудняет обнаружение тиоцианатного комплекса. Поэтому создают более низкую концентрацию железа (III) (обычно около 0,01 моль/л).

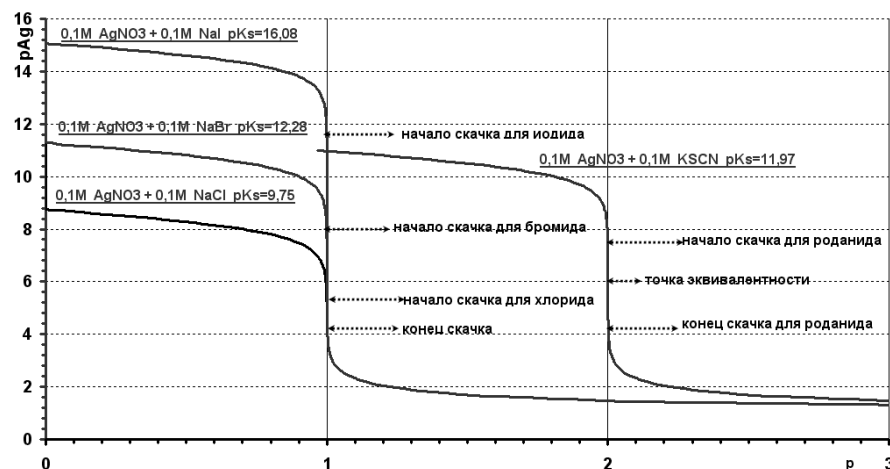
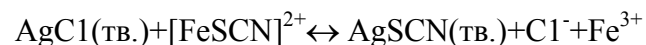


Рис. 10 Кривые титрования 0,1М растворов галогенидов и роданида (смещена на «+1») 0,1М раствором нитрата серебра.

Титрование хлоридов по методу Фольгарда вызывает некоторые трудности. Хлорид серебра в отличие от других галогенидов серебра более растворим, чем тиоцианат серебра. Поэтому реакция



затрудняет обнаружение точки эквивалентности, наблюдается перерасход тиоцианат-ионов и возникает отрицательная погрешность анализа. Величина этой погрешности зависит от показателя титрования и, следовательно, от концентрации индикатора. Оценить значение pT можно на основании рассмотрения кривых титрования индивидуальных веществ (см. рис 10). Например при $pT=4,5$ роданид-ионы полностью оттитрованы и при этом же pT содержание хлоридов в растворе лежит в пределах скачка титрования индивидуального хлорида, то есть ошибка будет $<0,1\%$. Значение $pT=7,0$ тоже лежит в области скачка титрования роданида, но соответствует недотитрованному хлориду (фактор оттитрованности хлорида $\approx 96,5\%$), следовательно, в этом случае осадок хлорида серебра будет растворяться, до тех пор, пока концентрация хлорида не будет соответствовать заданному pAg . На рисунке 11 приведен участок кривых титрова-

ния (соответствующий погрешности титрования $<1\%$) хлорида натрия нитратом серебра и нитрата серебра роданидом аммония.

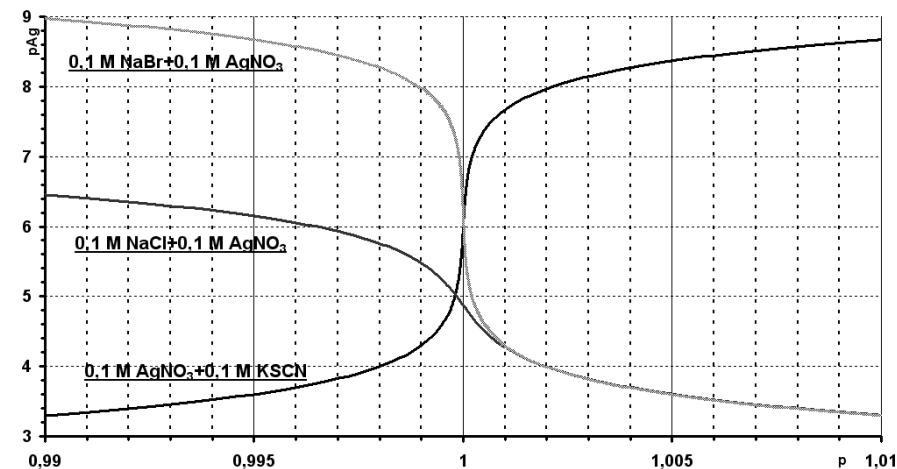


Рис. 11 Фрагмент кривых титрования хлорида и бромидов натрия нитратом серебра и нитрата серебра роданидом аммония.

Чтобы избежать ошибки, связанной с реакцией между тиоцианатом и хлоридом серебра, используют в основном два приема.

– Первый заключается в создании максимально допустимой концентрации индикатора $c(\text{Fe}^{3+}) \approx 0,2$ моль/л. При такой концентрации $pT \approx 5,4$ (см. уравнение (84)), лежит в пределах скачка титрования хлорида (в начале скачка $pAg=5,45$; в конце $pAg=4,30$) и относительная погрешность составит $\approx 0,1\%$.

– Более распространенный прием – удаление осадка хлорида серебра перед титрованием раствором тиоцианата. Титрование аликвотной части фильтрата после фильтрования хлорида серебра дает хорошие результаты при условии, что осадок хорошо скоагулирован.

Известны также способы защиты частиц хлорида серебра с помощью различных несмешивающихся жидкостей с целью предохранения их от взаимодействия с роданид-ионами. Наиболее эффективным в этом отношении оказался нитробензол, дающий хорошие результаты при концентрации хлорида выше 0,02 моль/л. В этом случае осадок изолируют встряхиванием

смеси с несколькими миллилитрами органической жидкости перед обратным титрованием.

В отличие от метода Мора, метод Фольгарда обладает рядом преимуществ:

- применим для определения хлоридов, бромидов, иодидов, тиоцианатов и ионов серебра.

- применим для титрования кислых растворов, т.к. осадок нерастворим в кислотах, эта особенность метода делает его очень удобным при анализе серебряных сплавов, которые растворяют в кислотах, и количественном определении галогенидов в сильноокислых средах.

- посторонние катионы (Ba^{2+} , Pb^{2+} и др.) и анионы, не являющиеся окислителями, мешающие определению по методу Мора, в большинстве случаев не мешают определению по методу Фольгарда.

В качестве недостатков метода можно отметить следующие:

- метод нельзя применять, если исследуемый раствор имеет собственную окраску от присутствия посторонних ионов (кобальта, никеля, меди и т.п.).

- при определении хлоридов мешает также присутствие пептизирующих веществ, так как, увеличивая общую поверхность осадка, они ускоряют реакцию между тиоцианатом железа и хлоридом серебра, делая конец титрования неотчетливым даже в присутствии нитробензола.

- в титруемом растворе не должно быть окислителей, способных окислять SCN^- .

II.1.4. Метод Гей-Люссака¹ (метод равнопомутнения). Вблизи точки эквивалентности отбираются малые порции прозрачного раствора, к которым добавляются одинаковые количества титранта и титруемого соединения. В точке эквивалентности степень помутнения в обоих растворах одинакова. Метод обла-

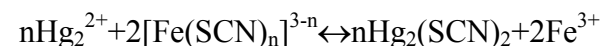
¹ Именные названия для методов Гей-Люссака и Либиха менее распространены, чем для трех ранее рассмотренных, поэтому лучше воздержаться от их употребления.

дает достаточно высокой точностью, но чрезвычайно длителен и трудоемок. При низких степенях пересыщения растворов выпадение осадка происходит медленно и раствор начинает опалесцировать только через некоторое время. Для увеличения точности определения можно использовать нефелометр.

II.1.5. Метод Либиха Основан на фиксировании точки титрования по просветлению раствора в изoeлектрической точке (близкой к точке эквивалентности) вследствие разрушения коллоидных частиц и укрупнения осадка. Как правило, точность этого метода невелика и зависит от наличия фоновых электролитов и характеристик поверхности раздела фаз осадок-раствор.

II.2. Меркурометрическое титрование (меркурометрия).

Метод меркурометрии основан на образовании малорастворимых соединений (главным образом галогенидов) ртути (I) – Hg_2Cl_2 , Hg_2Br_2 , Hg_2I_2 . Титрантом служит раствор $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, определяемые ионы – галогениды. Фиксация конечной точки титрования производится преимущественно с помощью индикаторов – раствора тиоцианата железа (III) или раствора дифенилкарбазона. При использовании тиоцианата железа (III) красная окраска раствора не исчезает во время титрования, пока в нем находится избыток галогенидов. При полном их связывании (после точки эквивалентности) в растворе появляется избыток титранта $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Раствор обесцвечивается вследствие осаждения роданид-ионов ионами ртути (I) в виде более прочного соединения:



Индикатор дифенилкарбазон считают адсорбционным. При достижении точки эквивалентности на поверхности осадка образуется дифенилкарбазид ртути (II) синего цвета (растворяется в 6М растворе азотной кислоты). Возможно, при появлении избытка титранта $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ происходит окисление Hg_2^{2+} до Hg^{2+} с одновременным восстановлением дифенилкарбазона до дифенилкарбазид ртути (II) синего цвета. Преждевременное добавле-

ние дифенилкарбазона может привести к более раннему образованию ртути (II) и появлению синего осадка до точки эквивалентности. Поэтому дифенилкарбазон добавляют к титруемому раствору галогенида перед окончанием титрования. Титрование раствора не следует проводить на прямом солнечном свете.

К преимуществам титрования с индикатором дифенилкарбазоном следует отнести возможность обратного титрования, а также титрование в окрашенных и мутных растворах, так как окраска осадка в конечной точке титрования достаточно яркая. Титрование возможно также в присутствии пептизирующих веществ. Определению не мешает присутствие перекиси водорода даже при концентрации ее 5 моль/л. Последнее обстоятельство позволяет вести определение хлоридов в присутствии ряда восстановителей и некоторых окислителей (например, сульфита, сульфида, нитрата, перманганата, хромата), которые предварительно разрушают действием избытка H_2O_2 в кислой среде.

Меркурометрический метод по сравнению с аргентометрическим имеет некоторые преимущества:

- соли ртути (I) менее растворимы, чем соответствующие соли серебра, и поэтому при титровании хлоридов нитратом ртути (I) наблюдается более резкий скачок титрования (рисунок 12).
- возможно титрование более разбавленных растворов (рисунок 12).
- определение можно проводить в кислых растворах методом прямого титрования.
- соединения ртути являются менее дорогими, чем соли серебра и легко регенерируемы.

Недостатком является ядовитость некоторых солей ртути.

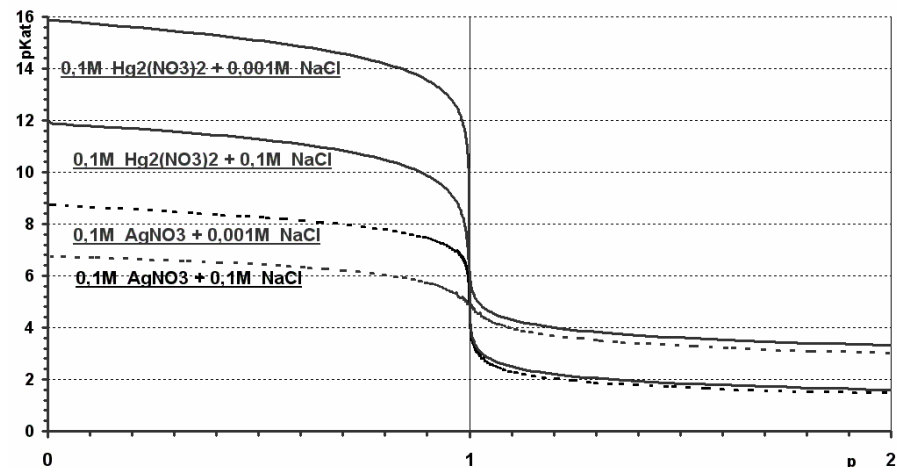


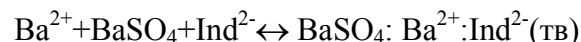
Рис. 12 Кривые титрования хлорида натрия растворами нитрата ртути (I) и нитрата серебра различных концентраций.

II.3. Сульфатометрическое титрование (сульфатометрия).

Метод применяют для определения ионов бария с использованием в качестве титранта 0,05 М раствора H_2SO_4 . Применяют и обратный вариант метода – определение сульфатов титрованием раствором соли бария (BaCl_2 или $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) (бариметрическое титрование). Сульфат бария в данном случае осаждается в виде хлопьевидного осадка, обладающего высокой адсорбирующей способностью. Метод основан на использовании адсорбционных индикаторов. Часто применяют металлохромные индикаторы нитхромазо ортаниловый А, ализариновый красный «С» (ализарин сульфат натрия).

Нитхромазо и ортаниловый А в свободном виде имеют розовый цвет и образуют комплексные соединения с Ba^{2+} фиолетового цвета. Если раствором соли бария титруют сульфаты, то в точке эквивалентности окраска изменяется из розовой в фиолетовую, при титровании же раствором сульфата солей бария – из фиолетовой в розовую. Титрование проводят в кислой среде, при рН 4-5, в качестве растворителя для улучшения осаждения сульфата бария используют 50% этиловый спирт. С ализариновым красным С ионы бария образуют в кислых растворах (рН 2,5 и выше) окрашенный в розовый цвет комплекс.

В растворе индикатор ализариновый красный С имеет желтую окраску, а на поверхности осадка при добавлении небольшого избытка бария образует розовый комплекс. Изменение окраски резкое и отчетливое. Для понижения растворимости образующегося сульфата бария к раствору добавляют этанол из расчета 30-40 объемных процентов. Механизм действия адсорбционных индикаторов при определении сульфата такой же, как и при определении галогенидов:



(реакция в конечной точке титрования).

Ионы других металлов или вовсе не образуют комплексов, или образуют их при значительно более высоких рН растворов.

Ошибки титриметрического метода определения бария (сульфата) превышают ошибки гравиметрического метода за счет соосаждения ионов Na^+ , NH_4^+ и, особенно, K^+ , а также анионов (особенно NO_3^-). Мешающие ионы можно предварительно отделить с помощью ионообменных смол.

Титрование ионов бария сульфатом возможно также с применением внешних индикаторов (родизоновой кислоты или тетрагидрооксихинона). Красная окраска бариевой соли индикатора образуется лишь до точки эквивалентности, т.е. при избытке ионов Ba^{2+} . Пробу делают с каплей титруемого раствора.

Возможно титрование ионов бария хроматом с образованием осадка BaCrO_4 . Конец титрования определяют с внешним индикатором: при незначительном избытке ионов CrO_4^{2-} в титруемом растворе капля последнего, помещенного на фарфоровую пластинку, дает с каплей раствора AgNO_3 красный осадок Ag_2CrO_4 .

Применение титрования раствором сульфата (и наоборот – солями бария) в настоящее время расширяется. Метод позволяет заменить трудоемкую гравиметрию при определении сульфатов и солей бария на простой и быстро выполняемый титриметрический метод.

II.4. Потенциометрическое титрование.

Заключается в измерении зависимости потенциала индикаторного электрода от объема титранта. В качестве индикаторного используют серебряный электрод, потенциал которого зависит от активности ионов серебра в растворе согласно уравнению Нернста:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Ag}^+} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^0 + n \lg a_{\text{Ag}^+} \quad (85)$$

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} \cong E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^0 - n p \text{Ag} \quad (86)$$

где: $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}$ – реальный потенциал серебряного электрода,

$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^0$ – стандартный потенциал серебряного электрода,

$a_{\text{Ag}^+} \cong [\text{Ag}^+]$ – активность и равновесная концентрация ионов серебра,

$2,3 \frac{RT}{nF} = n$ – коэффициент пропорциональности (см. потенциометрические методы анализа).

В качестве электрода сравнения (электрода с постоянным потенциалом, независящим от состава титруемого раствора) применяют хлорсеребряный электрод, отделенный от исследуемого раствора солевым мостиком, так как вытекающий из него раствор KCl влияет на результаты анализа. Величина скачка потенциала вблизи точки эквивалентности пропорциональна изменению $p\text{Ag}$ (86). Кривые титрования обычно строят в координатах $\Delta E = f(p)$. E (иногда ϕ) может обозначаться как ЭДС – разность потенциалов индикаторного электрода и электрода сравнения.

Ранее был сделан вывод о возможности дифференцированного титрования смеси галогенидов нитратом серебра. Он справедлив и для потенциометрического титрования, которое проводят по трем скачкам потенциала индикаторного электрода (рис. 13). Первым будет оттитровываться иодид-ион, при этом значение ЭДС гальванического элемента будет отрицательным, так как потенциал электрода AgI/Ag^0 меньше, чем потенциал электрода сравнения; когда иодид-ион будет оттитрован, начинается

реакция между Br^- и Ag^+ , значение ЭДС станет положительным.

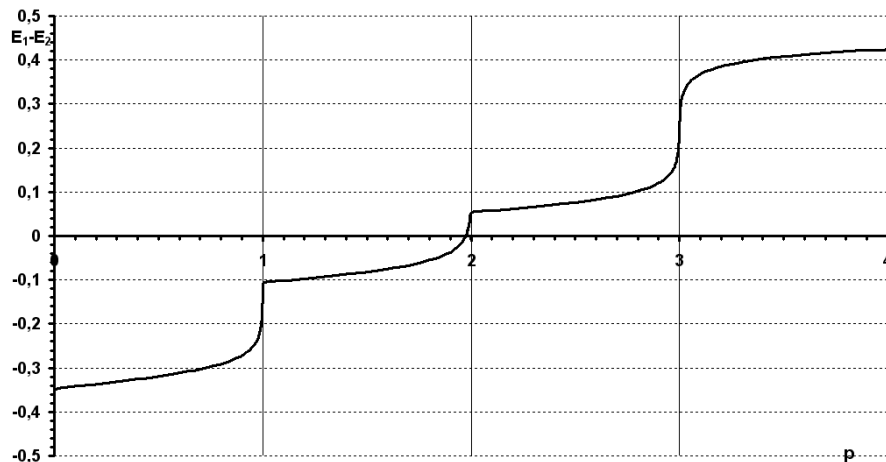


Рис. 13 Кривая потенциметрического титрования смеси 0,1М хлорида, бромида и иодида калия 0,1М раствором нитрата серебра относительно 1М хлорсеребряного электрода.

Поскольку при титровании образуется гетерогенная система, то равновесие на индикаторном электроде устанавливается медленно, поэтому вблизи точки эквивалентности при точном титровании новая порция титранта добавляется после установления постоянного потенциала ($\Delta E \approx 5 \text{ мВ/мин}$).

Учитывая значительную адсорбцию галоидных ионов (особенно I^-) осадком AgI , искажающую результаты анализа, титрование ведут в присутствии $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

III. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ.

ВНИМАНИЕ!!! При выполнении работ, растворы, содержащие соли ртути или серебра сливать исключительно в специальные сливные емкости.

Работа №1: Определение содержания хлорид-ионов в растворе методом Мора (полумикрометод).

Выполнение работы: В коническую колбу на 100 мл вносят 1/10 часть исследуемого раствора, добавляют 1-2 капли раствора индикатора хромата калия и титруют из полумикробюретки раствором AgNO_3 (концентрация раствора AgNO_3 указывается) до красноватого оттенка образующегося осадка. Титрование повторяют 3-4 раза и рассчитывают количество хлорид-ионов в растворе, применяя обычные формулы (согласно закону эквивалентов). Данные заносят в таблицу:

№ п/п	$V_i(\text{AgNO}_3)$	$\Delta_i = V_i(\text{AgNO}_3) - \bar{V}(\text{AgNO}_3)$	$e_i = \frac{\Delta_i}{\bar{V}(\text{AgNO}_3)} \times 100$

Реактивы и оборудование: Раствор AgNO_3 известной концентрации, раствор хромата калия ($\approx 1 \times 10^{-2}$ моль/л), полумикробюретка, мерная колба на 100 мл, пипетка на 10 мл, 1-2 конические колбы на 100 мл.

Работа №2: Определение содержания хлорид-ионов методом Фаянса с применением адсорбционного индикатора флуоресцеина (полумикрометод).

Выполнение работы: В коническую колбу вносят пипеткой 1/10 часть исследуемого раствора, добавляют 1 каплю раствора флуоресцеина, 10 капель раствора крахмала и титруют из полумикробюретки раствором AgNO_3 до перехода желто-зеленой окраски в розовую. Титрование повторяют 3-4 раза и рассчитывают количество хлорид-ионов в исследуемом растворе согласно закону эквивалентов. Данные заносят в таблицу, аналогичную

представленной в работе №1.

Реактивы и оборудование: Раствор AgNO_3 (концентрация указывается), раствор флуоресцеина (0,1% раствор в 70% этаноле), раствор крахмала, полумикробюретка, мерная колба на 100 мл, пипетка на 10 мл, 1-2 конические колбы на 100 мл.

Работа №3: Определение содержания бромида натрия по методу Фольгарда (полумикрометод).

Выполнение работы: в коническую колбу на 100 мл вносят пипеткой 1/10 часть исследуемого раствора, 2,5 мл 4 М азотной кислоты и при перемешивании добавляют 0,5 мл (10 капель) раствора железоаммонийных квасцов; далее добавляют в раствор точно измеренное (полумикробюреткой) избыточное количество раствора AgNO_3 – (2,3-2,4 мл) и титруют остаток ионов серебра раствором тиоцианата аммония при перемешивании до появления не исчезающей оранжево-желтой окраски роданидного комплекса железа (III). Повторяют определение 3-4 раза, заносят экспериментальные данные в таблицу, и проводят обработку результатов.

№ п/п	$V_{\text{AgNO}_3}^i$	$V_{\text{NH}_4\text{SCN}}^i$	$m_i(\text{NaBr})$	$\Delta m_i(\text{NaBr})$	$e_i = \frac{\Delta m_i(\text{NaBr})}{m(\text{NaBr})}$

Массу бромида натрия в выданном растворе рассчитывают для каждого титрования:

$$m(\text{NaBr}) = \left(V_{\text{AgNO}_3}^i - \frac{V_{\text{AgNO}_3}}{V_{\text{NH}_4\text{SCN}}} \times V_{\text{NH}_4\text{SCN}}^i \right) \frac{M(\text{NaBr})c(\text{AgNO}_3) \times V_{\text{МК}}}{1000 \times V_{\text{ал}}}$$

где, $m(\text{NaBr})$ – искомая масса бромида натрия,

$\frac{V_{\text{AgNO}_3}}{V_{\text{NH}_4\text{SCN}}}$ – отношение объемов нитрата серебра и роданида аммония, которое определяется экспериментально методом прямо-

го титрования, или сообщается заранее,

$V_{\text{AgNO}_3}^i$ – объем раствора добавленного нитрата серебра,

$V_{\text{NH}_4\text{SCN}}^i$ – объем раствора роданида аммония пошедшего на титрование избытка нитрата серебра в данном опыте,

$M(\text{NaBr})$ – молярная масса бромида натрия,

$c(\text{AgNO}_3)$ – молярная концентрация эквивалента нитрата серебра,

$\frac{V_{\text{МК}}}{V_{\text{ал}}}$ – отношение объемов мерной колбы и аликвоты, соответственно.

Реактивы и оборудование: Раствор AgNO_3 известной концентрации, раствор NH_4CNS (значение $\frac{V_{\text{AgNO}_3}}{V_{\text{NH}_4\text{SCN}}}$ указывается),

раствор индикатора – железоаммонийных квасцов (насыщенный), 4М раствор HNO_3 , две полумикробюретки, мерная колба на 100 мл, пипетка на 10 мл, 1-2 конические колбы на 100 мл.

Работа №4: Аргентометрическое определение содержания галогенидов при совместном присутствии с потенциометрическим фиксированием точки эквивалентности.

Порядок выполнения работы: Объем задачи, полученной в мерной колбе на 100 мл доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают, берут аликвотную часть (пипеткой на 10 мл), переносят в стакан на 50 мл и добавляют равный объем (цилиндром) 10% раствора $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

Перед началом каждого титрования поверхность серебряного электрода очищают от окисной и галоидной пленки серебра. С этой целью опускают электрод в 10% раствор аммиака, промывают дистиллированной водой и протирают фильтровальной бумагой.

Собирают гальванический элемент:

Электрод сравнения	KNO_3	Исследуемый раствор	индикаторный электрод
--------------------	----------------	---------------------	-----------------------

Для этого в стакан с исследуемым раствором погружают сереб-

ряный электрод, свободное колено солевого моста (второе колено солевого моста находится в стакане с насыщенным раствором хлорида калия, в который помещен электрод сравнения) и магнитную вертушку.

Проводят быстрое ориентировочное титрование, прибавляя 0,1 н раствор AgNO_3 по 0,1 мл, для определения приближенных объемов титранта, соответствующих завершению титрования ионов иода, брома, хлора, фиксируя при этом соответственно три скачка потенциала. Затем приступают к точному титрованию, прибавляя в области скачков титрант по каплям.

Записывают точный объем прибавленного титранта и значения измеряемого потенциала (ЭДС), вносят в таблицу.

V, мл	ΔV , мл	E, мВ	ΔE , мВ	$\Delta E/\Delta V$

Вычисляют ΔV , ΔE , $\Delta E/\Delta V$, строят графическую зависимость $\Delta E/\Delta V$ от объема титранта и определяют эквивалентные объемы (V_1 , V_2 , V_3) отвечающие первому, второму и третьему скачкам потенциала.

Используя значения V_1 , V_2 , V_3 вычисляют содержание иода, брома, хлора в задаче.

$$\begin{aligned}
 m(\text{I}^-) &= \frac{(V_1)}{100} c(\text{AgNO}_3) M(\text{I}^-) \\
 m(\text{Br}^-) &= \frac{(V_2 - V_1)}{100} c(\text{AgNO}_3) M(\text{Br}^-) \\
 m(\text{Cl}^-) &= \frac{(V_3 - V_2)}{100} c(\text{AgNO}_3) M(\text{Cl}^-) \quad (76)
 \end{aligned}$$

Реактивы и оборудование: рН-метр, серебряный и хлорсеребряный электроды, магнитная мешалка, вертушка, солевой мост, заполненный KNO_3 , стаканы на 50 мл (3 шт.), полумикробюретка (1 шт.), пипетка на 10 мл (1 шт.), колба на 100 мл (1 шт.), цилиндр на 25 мл, растворы 0,1М AgNO_3 , 10% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и 10% NH_4OH .

Работа №5: Приготовление растворов, используемых при аргентометрическом титровании.

а) Приготовление 0,1 М раствора AgNO_3 .

Рассчитанную навеску AgNO_3 , взвешивают на технических весах, растворяют в воде, доводят раствор мерным цилиндром до заданного объема, тщательно перемешивают.

Молярную концентрацию эквивалента, титр раствора AgNO_3 устанавливают по KCl или NaCl квалификации х.ч., которые предварительно высушивают при 500°C до постоянной массы. Рассчитывают навеску KCl или NaCl , необходимую для приготовления 100 мл 0,1 М раствора, отвешивают ее с точностью до 0,0002 г, растворяют в мерной колбе, перемешивают. Рассчитывают титр, молярную концентрацию эквивалента и поправочный коэффициент. Отмеряют в колбу для титрования 20,00 мл стандартного раствора KCl и добавляют 2 -4 капли 5% раствора K_2CrO_4 . Раствор AgNO_3 наливают в полумикробюретку и медленно титруют им раствор KCl , сильно взбалтывая жидкость в колбе после прибавления каждой очередной порции титранта. Титруют до появления красноватого цвета осадка. Титрование повторяют несколько раз. Данные заносят в таблицу, аналогичную представленной в работе №1. Рассчитывают молярную концентрацию эквивалента и поправочный коэффициент раствора AgNO_3 .

б) Приготовление 0,1 М раствора тиоцианата аммония или калия.

Готовят титрант приблизительно 0,1 М концентрации, т.к. NH_4SCN и KSCN очень гигроскопичны. Рассчитывают навеску, взвешивают ее на технических весах, переносят в склянку, доводят водой до метки и тщательно перемешивают. Растворы нитрата серебра и тиоцианата аммония (калия) устойчивы длительное время.

Стандартизацию раствора NH_4SCN проводят по раствору AgNO_3 с точно известной концентрацией. В колбу для титрования отмеряют пипеткой 20,00 мл стандартного раствора AgNO_3 , добавляют 2,5 миллилитра 4 М раствора HNO_3 , 2-3 мл индикатора (насыщенного раствора железоаммонийных квасцов) и титруют раствором NH_4SCN несколько раз до появления слабого окрашивания. Данные заносят в таблицу, аналогичную представленной в работе №1. Рассчитывают молярную концентрацию

цию эквивалента и поправочный коэффициент.

Работа №6: Меркурометрическое определение содержания хлорид-ионов.

Цель работы: Определение количества NaCl титрованием 0,1 М, раствором $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ с индикатором дифенилкарбазоном (полумикрометод).

Выполнение работы: Исследуемый раствор, выданный в мерной колбе на 100 мл, доводится водой до метки. Полученным раствором ополаскивают рабочую пипетку объемом 10 мл. Подготовленной пипеткой в коническую колбу для титрования вводят аликвотную часть (1/10) исследуемого раствора, добавляют 5 мл азотной кислоты (1:10), 10 мл дистиллированной воды и титруют раствором $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ известной концентрации с 2-3 каплями дифенилкарбазона.

При титровании первой пробы индикатор добавляют не сразу, а после добавления 2 мл $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ и титруют до появления интенсивной голубой или фиолетово-голубой окраски выпадающего в ходе титрования осадка Hg_2Cl_2 . Эта проба считается ориентировочной и используется для установления примерного конца титрования. К последующим пробам индикатор добавляют не сразу, а за 0,5-0,6 мл до конца титрования. Чем позже прибавлен индикатор, тем резче переход от бледно-голубого (почти белого) до яркого сине-фиолетового окрашивания выпадающего осадка. Точное титрование проводится не менее 2-3 раз. Данные заносят в таблицу, аналогичную представленной в работе №1. Рассчитывают массу хлорида натрия.

Реактивы и оборудование: раствор $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ известной концентрации (указывается), раствор HNO_3 (1:10), 1% спиртовой раствор дифенилкарбазона, полумикробюретка, мерная колба на 100 мл, пипетка на 10 мл, 1-2 конические колбы на 100 мл.

Работа №7: Приготовление и определение точкой концентрации 0,025 М раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$.

Для приготовления раствора нитрата ртути (I), рассчитанную навеску $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ квалификации х.ч. растворяют в 300-400 мл теплой воды, предварительно подкисленной 10 миллилитрами

концентрированной азотной кислоты, затем раствор доводят до нужного объема.

Для установления точной концентрации полученного раствора рассчитывают и взвешивают на аналитических весах навеску NaCl (х.ч.), растворяют, к раствору добавляют 10 миллилитрами HNO_3 (1:10) и титруют раствором $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ добавляя к концу титрования 5-6 капель 1% спиртового раствора дифенилкарбазона.

Работа №8: Определение содержания сульфат-ионов титрованием раствором BaCl_2 с индикатором ализариновым красным С.

Выполнение работы: Анализируемый раствор разбавляют водой в мерной колбе на 100 мл, отмеряют 20,00 мл полученного раствора в коническую колбу для титрования, добавляют 15-20 мл этилового спирта и 7-8 капель раствора индикатора. Приготовленный таким образом раствор осторожно подкисляют 0,1 М раствором соляной кислоты до перехода окраски индикатора в лимонно-желтую и затем добавляют 2-3 капли избытка HCl. Полученный раствор титруют 0,1 М раствором хлорида бария до появления розовой окраски.

Реактивы и оборудование: 0,1 М раствор хлорида бария, 0,2% водный раствор ализаринового красного «С», 0,1 М хлороводородная кислота.

IV. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ.

1. Предложите пример протекания побочных реакций при седиметрическом титрования, не влияющих на результаты титрования.
2. Почему явления окклюзии не мешают осадительному титрованию?
3. Объясните влияние адсорбции и изоморфного соосаждения на результаты титрования. Обязательно ли это влияние?
4. Напишите выражение для закона эквивалентов в методе Фольгарда.
5. Какими графическими способами могут быть описаны процессы седиметрического титрования? Укажите используемые координаты.
6. Напишите уравнение электронейтральности, выполняющееся при титровании бромида калия нитратом ртути (I).
7. В чем различие понятий: «точка эквивалентности», «точка титрования» («точка конца титрования»), «изоэлектрическая точка»?
8. Какие процессы не были учтены при выводе уравнения (27)?
9. Обсудите справедливость уравнения (37), основываясь на определениях понятий абсолютной и относительной погрешности.
10. Назовите факторы, влияющие на величину скачка титрования.
11. Почему кривые титрования, представленные на рисунке 1 отличаются от кривых на рисунке 2 в начале титрования и совпадают в конце титрования. При рассуждениях не использовать полученные ранее математические выражения.
12. Увеличится или уменьшится расчетная величина скачка титрования, если пользоваться не приближенными, а точными уравнениями расчета?
13. Сантимольный раствор бромида натрия титруют децимольным раствором нитрата серебра. Концентрацию какого раствора целесообразнее увеличить для увеличения скачка титрования?
14. Как изменится вид кривых титрования, представленных на рисунке 4 для инверсного титрования (соединения и концентрации сохраняются). Сравните с рисунком 9 (хромат калия).
15. При титровании 50 миллилитров раствора галогенида расходуется 1,95 мл. децимольного раствора нитрата серебра. Как можно уверенно уменьшить погрешность этого титрования?
16. Какая должна быть минимальная цена деления бюретки, если диаметр капли на границе с бюреткой $\approx 1,5$ мм, поверхностное натяжение титранта $\approx 0,073$ Н/м? (Ответ: объем капли $\approx 0,035$ мл, цена деления $\approx 0,01$ мл. При этом основной вклад в погрешность измерения объема вносит погрешность капли, а погрешность цены деления составляет менее 30% от общей погрешности.)
17. В чем различие одноцветных и двухцветных индикаторов с точки зрения влияния концентрации индикатора на величину погрешности титрования?
18. Сохранится ли вид формул (58) и (59), если титруется ион металла, а кривая титрования строится в тех же координатах?
19. Сравните причины возникновения индикаторных ошибок титрования в осадительном титровании (прямая тиоцианатометрия и меркурометрия в присутствии индикатора $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$) и в кислотно-основном титровании (ацидиметрия и алкалиметрия с метиловым красным и фенолфталеином).
20. Объясните вид кривой титрования вблизи скачков титрования на рисунке 7 (каждый участок кривой рассчитан по уравнению (27)). Сравните с кривой титрования смеси уксусной и хлороводородной кислот. В чем принципиальное различие расчетов?
21. Почему в рассмотренном на стр. 27 примере 1, получаются различные значения допустимой относительной погрешности титрования?
22. Как будет изменяться показатель титрования хромата калия при изменении водородного показателя раствора в методе Мора?
23. Какие преимущества и недостатки метода Мора?
24. В каких методах индикаторного фиксирования точки эквива-

- лентности приветствуется образование тонкодисперсных осадков, а в каких нежелательно?
25. Если активной формой адсорбционного индикатора является слабое анионное основание, то какого знака возникает ошибка титрования при уменьшении водородного показателя раствора?
 26. Какие преимущества и недостатки метода Фаянса?
 27. Почему титрование по методу Фольгарда ведут в азотнокислой среде?
 28. Используя рисунок 11, поясните причины возникновения отрицательной ошибки определения хлорида по методу Фольгарда.
 29. Какие преимущества и недостатки метода Фольгарда?
 30. Покажите общий вид кривых титрования в методах бариметрии, меркурометрии, сульфатометрии.

V. ЛИТЕРАТУРА

1. Васильев В.П. Аналитическая химия. в 2 кн. Кн. 1. Титриметрические и гравиметрические методы анализа. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2002. – 368 с.
2. Васильев В.П. Аналитическая химия. Сборник вопросов, упражнений и задач. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2002. – 320 с.
3. Кунце У., Шведт Г. Основы качественного и количественного анализа. Пер. с нем. – М.: Мир, 1997, – 494 с.
4. Крешков А. П. Основы аналитической химии. В 3-х т.— М.: Химия. 1976.
5. Васильев В.П. Аналитическая химия. в 2 ч. Ч. 1. Гравиметрический титриметрический и методы анализа. – М.: Высш. шк., 1989. – 320 с..
6. Основы аналитической химии. в 2 кн./ Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др.; Под ред. Ю.А. Золотова. – 2-е изд. перераб. и доп. – М.: Высш. шк. 2002.
7. Основы аналитической химии. Практическое руководство./ В.И. Фадеева, Т.Н. Шеховцова, В.М. Иванов и др.; Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк. 2001. – 463 с.
8. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы./ В.И. Фадеева, Ю.А. Барбалат, А.В. Гармаш и др.; Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк. 2002. – 412 с.
9. Ю. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Задачи и вопросы по аналитической химии.— М.: Мир, 2001, – 267 с.
10. Лайтинен Г.А., Харрис В.Е. Химический анализ. Пер. с англ. под. ред. Ю.А. Клячко, – М.: Химия, 1979.
11. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. – М.: Мир, 1979.
12. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М.: Химия; 1972.
13. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. (в двух частях). – М.: Высш. шк., 1982. ч. 2. Количественный анализ. 288 с.
14. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ. Учеб. для вузов. — М.: Высш. шк.. 2001. — 615 с. ил.
15. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инстру-

СОДЕРЖАНИЕ

Введение

I. Кривые титрования.

I.1. Приближенный расчет симметричной кривой титрования.

I.2. Построение кривой титрования в общем виде.

I.3. Факторы, влияющие на отчетливость конечной точки титрования.

I.4. Погрешности седиметрического титрования.

I.5. Кривые титрования смесей галогенидов.

II. Практические приложения осадительного титрования.

2.1. Аргентометрия

II.1.1. Метод Мора

II.1.2. Метод Фаянса

II.1.3. Метод Фольгарда

II.1.4. Метод Гей-Люссака

II.1.5. Метод Либиха

2.2. Меркурометрическое титрование (меркурометрия).

2.3. Сульфатометрическое титрование (сульфатометрия).

2.4 Потенциометрическое титрование.

III. Лабораторные работы.

Работа №1: определение содержания хлорид-ионов в растворе методом мора (полумикрометод).

Работа №2: определение содержания хлорид-ионов методом фаянса с применением адсорбционного индикатора флуоресцеина (полумикрометод).

Работа №3: определение содержания бромид-ионов по методу Фольгарда (полумикрометод).

Работа №4: аргентометрическое определение содержания галогенидов при совместном присутствии с потенциометрическим фиксированием точки эквивалентности.

Работа №5: приготовление растворов, используемых при аргентометрическом титровании.

Работа №6: меркурометрическое определение содержания хлорид-ионов.

Работа №7: приготовление и определение точкой концентрации 0,025 м раствора нитрата ртути (I).

Работа №8: определение содержания сульфат-ионов титрованием раствором хлорида бария с индикатором ализариновым красным С.

IV. Вопросы для самостоятельной работы.

V. Литература

Содержание